

**Fluordotierte Aluminiumhydroxide und -oxide**  
**Synthese, Eigenschaften und Verwendung als heterogene**  
**Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr.rer.nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Lukas Ahrem

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. -Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

---

Gutachter/innen:   1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz  
                          2. PD Dr. Gudrun Scholz  
                          3. Prof. Dr. Michael Fröba

Tag der mündlichen Prüfung: 20.06.2018



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und die Eigenschaften von fluordotierten Aluminium(hydr)oxiden. Dazu wurde zunächst ein Syntheseprotokoll erarbeitet, das die kontrollierte und reproduzierbare Sol-Gel Synthese von F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen ermöglichte. Auf Grundlage dieser Syntheseroute konnten Parameter wie der Fluorgehalt der Phasen kontrolliert und der Einfluss auf strukturelle Eigenschaften systematisch untersucht werden. Die Charakterisierung der amorphen Phasen wurde hauptsächlich über MAS NMR spektroskopische Methoden vorgenommen. Herausragendes Strukturmerkmal der Proben ist die Anwesenheit von Al<sup>V</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Sites, die charakteristisch für das hohe Maß an struktureller Störung in den Proben sind. Über die Untersuchung der thermischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass es schon bei Temperaturen von unterhalb 80 °C zur anteiligen Dehydroxylierung der Phasen kommt und mit einem starken Anstieg der unterkoordinierten Al<sup>V</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Spezies verknüpft ist. Bei etwa 300 °C sind die Phasen weitestgehend dehydratisiert, allerdings kommt es bei Kontakt mit Luft zu einer Reaktion mit atmosphärischen H<sub>2</sub>O Molekülen. Bei ausreichend langer Zeit und hoher Luftfeuchtigkeit führt dies zu einer vollständigen Rehydratisierung der Probe, die wiederum mit dem Rückgang der Al<sup>V</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Spezies verknüpft ist. Kalziniert man die F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen im Vakuum bei 700 °C, erhält man ein schwach kristallines, übergangsaluminiumoxidähnliches F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das so hergestellte F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt kontrollierbare Mengen Fluorid und ist katalytisch aktiv. Der Einfluss von Fluorid auf die katalytische Aktivität und die Oberflächenbeschaffenheit der Proben wurde umfassend untersucht und über zwei unterschiedliche Testreaktion evaluiert. In diesem Zuge konnte auch die Bildung von Brønsted-Zentren auf der Oberfläche gesteuert und ihr Bildungsmechanismus besser verstanden werden. Ein besseres Verständnis zur katalytischen Lewis-Aktivität der Probe konnte durch die direkte Beobachtung der aktiven Oberfläche erreicht werden. Hier wurden reaktive und koordinativ ungesättigte Al<sup>V</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Sites beobachtet, die durch den Kontakt mit Luft zerstört werden und dadurch ihre katalytische Aktivität verlieren.

## Abstract

The present work deals with the synthesis and properties of fluorine-doped aluminum (hydr)oxides. For this purpose, a synthesis protocol was first developed, which allowed the controlled and reproducible synthesis of  $\text{F-Al(OH)}_3$  phases. Based on this sol-gel route, parameters such as the fluorine content of the phases could be controlled and the influence on structural properties could be systematically investigated. The amorphous  $\text{F-Al(OH)}_3$  samples show a number of interesting properties. The characterization was carried out mainly by MAS NMR spectroscopic methods. Outstanding structural feature of the samples is the presence of  $\text{Al}^{\text{V}}$ - and  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -sites, which are characteristic of the high degree of structural disorder in the samples. The investigation of the thermal properties has shown that even at temperatures below 80 °C there is a proportional dehydroxylation of the phases, which is associated with a strong increase of the undercoordinated  $\text{Al}^{\text{V}}$ - and  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -species. At around 300 °C, the phases are largely dehydrated, but contact with air causes a reaction with atmospheric  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. With sufficient time and high humidity, this leads to complete rehydration of the sample, which in turn is associated with the decline of the  $\text{Al}^{\text{V}}$ - and  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -species.

If the  $\text{F-Al(OH)}_3$  phases are calcined in vacuum at 700 °C, a weakly crystalline transition alumina-like  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  is obtained. Thus, the  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  produced has controllable amounts of fluoride and is catalytically active. The influence of fluoride on the catalytic activity and surface finish of the samples was extensively studied and evaluated by two different test reactions. In this context, the formation of Brønsted centers on the surface could be controlled which also led to a better understanding of the mechanism of the formation. A better understanding of the catalytic Lewis activity of the sample could be achieved by direct observation of the active surface. Here, reactive and coordinatively unsaturated  $\text{Al}^{\text{V}}$ - and  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -sites were observed which were destroyed by contact with air, thereby losing their catalytic activity.

# Inhalt

1.	Einleitung und Zielstellung .....	1
2.	Literaturübersicht .....	6
2.1.	Sol-Gel Prozess .....	6
2.1.1.	Sol-Gel Synthese von Aluminiumhydroxid.....	7
2.1.2.	Sol-Gel Synthese von Aluminiumfluorid und Aluminiumhydroxidfluorid .....	8
2.2.	Aluminiumhydroxide .....	9
2.2.1.	Aluminiumhydroxide der Sol-Gel Synthese.....	9
2.2.2.	Weitere Aluminiumhydroxide .....	12
2.3.	Aluminiumoxide.....	13
2.3.1.	Amorphe Aluminiumoxide .....	13
2.3.2.	Übergangsaluminiumoxide .....	14
2.3.1.	Korund .....	16
2.4.	Aluminiumfluoride und Aluminiumhydroxidfluoride .....	17
2.4.1.	Kristalline Verbindungen.....	17
2.4.2.	Amorphe Verbindungen .....	18
2.5.	Fluorierte Aluminiumoxide.....	19
3.	F-dotierte Aluminiumhydroxide .....	21
3.1.	Referenzsysteme.....	21
3.2.	Synthese und Charakterisierung .....	23
3.2.1.	Standardprotokoll Synthese .....	23
3.2.2.	Charakterisierung.....	24
3.3.	Thermisches Verhalten.....	38

3.4. Wechselwirkung mit Wasser .....	56
3.5. Einfluss von Syntheseparametern und Reaktionen im Autoklav .....	59
4. F-dotierte Aluminiumoxide .....	68
4.1. Herstellung/ Kalzinierung und Charakterisierung des Bulks .....	68
4.2. Oberflächencharakterisierung.....	75
4.3. Katalytische Testreaktionen.....	80
4.3.1. Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol.....	81
4.3.2. Hydrophenylierung von Ethylen .....	83
4.4. Nachweis von katalytisch aktiven Zentren .....	85
5. Zusammenfassung .....	93
6. Methoden und experimenteller Teil.....	99
6.1. Methoden .....	99
6.1.1. Festkörper NMR Spektroskopie.....	99
6.1.2. XRD .....	103
6.1.3. Thermoanalyse .....	104
6.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie.....	105
6.1.5. Adsorption und Desorption von Stickstoff.....	106
6.1.6. FTIR Spektroskopie nach Adsorption von Pyridin .....	106
6.1.7. Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak.....	108
6.1.8. Elementaranalyse .....	109
6.2. Synthesen.....	109
6.2.1. Synthese von F-Al(OH) <sub>3</sub> .....	109
6.2.2. Herstellung von F-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110
6.3. Katalytische Testreaktionen.....	111

6.3.1. Hydrophenylierung von Ethylen.....	111
6.3.2. Zyklisierung von Citronellal.....	111
6.4. Verwendete Chemikalien .....	112
7. Literatur.....	114
Danksagung.....	126
Selbstständigkeitserklärung.....	127

## Abkürzungsverzeichnis

ACF	Aluminiumchlorofluorid
AIP	Aluminium- <i>iso</i> -propoxid
<i>am</i> -Al(OH) <sub>3</sub>	amorphes Aluminiumhydroxid
<i>HS</i> -AlF <sub>3</sub>	high surface Aluminiumfluorid
ASB	Aluminium- <i>sec</i> -butoxid
BET Modell	Brunauer Emmet Teller Modell
CN	Koordinationszahl
CP	Kreuzpolarisation
DNP	Dynamische Kernpolarisation
CUS	koordinativ ungesättigte Sites
DTA	Differenzielle Thermoanalyse
FTIR Spektroskopie	Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
MAS	Probenrotation um den magischen Winkel
NMR Spektroskopie	Kernmagnetresonanzspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
XRD	Röntgendiffraktometrie



## 1. Einleitung und Zielstellung

Das Prinzip der Katalyse ist einfach aber genial. Die Natur setzt schon immer darauf; gibt es doch praktisch keinen Organismus, in dem Enzyme keine zentrale Funktion übernehmen. Auch der Mensch hat sich das Prinzip schon vor mehreren tausend Jahren zu Eigen gemacht und den Alkohol als Genussmittel entdeckt. Verstanden und gezielt angewendet hat er es allerdings erst deutlich später. Somit ist die Geschichte der technischen Katalyse nicht viel älter als hundert Jahre und beginnt praktisch bei Wilhelm Ostwald und seiner Definition zur Katalyse im Jahre 1894: „*Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.*“<sup>[1]</sup> Es scheint fast, als wurde die Entwicklung der Katalyse nach der Formulierung dieser Erkenntnis geradezu befeuert. Bereits 15 Jahre später gelang Fritz Haber erstmals die Fixierung von Stickstoff an Osmiumkatalysatoren und durch Weiterentwicklung der BASF unter Leitung von Carl Bosch und Alwin Mittasch konnte auf industrieller Ebene das Haber-Bosch Verfahren etabliert werden.<sup>[2]</sup> Damit gelang es, eine der größten chemischen Herausforderungen der Neuzeit zu lösen und den weltweiten Hunger nach Ammoniak und Salpeter dauerhaft zu stillen.<sup>[3]</sup> Auch über 100 Jahre später ist die Ammoniaksynthese durch das Haber-Bosch Verfahren mit einem jährlichen Produktionsausstoß von über 150 Millionen Tonnen einer der bedeutendsten großtechnischen Prozesse weltweit.<sup>[4]</sup> Das Haber-Bosch Verfahren steht durch seine historische Entwicklung und seine fortwährende industrielle und menschheitliche Relevanz, sinnbildlich für die Geschichte der technischen Katalyse. Bezeichnend ist, dass es wohl eines der meisterforschten Systeme des 20. Jahrhunderts darstellt, drei Nobelpreise in diesem Zusammenhang vergeben wurden und trotzdem im Kern der Reaktion kaum verändert wurde. Denn der von Alwin Mittasch entwickelte Eisenkatalysator ist in seiner Grundform bis heute in den meisten Anlagen im Einsatz. Es wird überliefert, dass das Team um Mittasch an die 20.000 Versuche zur systematischen Entwicklung des Katalysators vornahm. Und auch obwohl sich in der Zwischenzeit die analytischen

---

Methoden und Techniken extrem weiterentwickelt haben, zeigt diese Tatsache doch, dass unser grundlegendes Verständnis katalytischer Wirkungswege eher rudimentär ist und wir vielfach weiterhin auf empirische Methoden angewiesen bleiben.

Trotzdem hat die Entwicklung von katalytischen Systemen in den letzten 100 Jahren deutliche Fortschritte gemacht. Eine große, industriell etablierte Katalysatorenklasse sind feste, heterogene Säurekatalysatoren auf Aluminiumbasis. Hierbei sind vor allem Alumosilikate (Zeolithe) und Aluminiumoxide zu nennen, die eine Vielzahl von chemischen Reaktionen unter Aktivierung von C-H, C-C und C-F Bindungen katalysieren können.<sup>[5,6]</sup> Aber auch Aluminiumfluoride gehören zu dieser Klasse von Katalysatoren. Ein typisches Einsatzgebiet von Aluminiumfluoriden ist die Synthese von Fluorkohlenwasserstoffen. Dabei gehören die festen Aluminiumfluoride zu den stärksten festen Lewis-Säuren überhaupt. Ihre Aktivität basiert vor allem auf der hohen Elektronegativität des Fluorids. Zugängliche  $\text{Al}^{3+}$  Zentren auf der Oberfläche agieren, unabhängig von ihrer tatsächlichen Form, als Lewis-Zentren und sind in den Fluoriden entsprechend stark polarisiert. In vergleichbaren Aluminiumoxiden ist die Polarisierung aufgrund der verringerten Elektronegativität der Oxidationen grundsätzlich geringer. Entsprechend ist ihre katalytische Aktivität mit den Aluminiumfluoriden in der Regel nicht zu vergleichen. Trotzdem werden Übergangsaluminiumoxide vielfach für katalytische Anwendungen im industriellen Kontext verwendet, da sie neben einer guten Säurestärke auch interessante Säure-Basen Eigenschaften aufweisen. Außerdem lässt sich ihre Morphologie über Synthese und Prozessierung gut kontrollieren. In diesem Kontext steht vor allem die Sol-Gel Synthese als eines der bedeutendsten Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxiden. Dieses klassische „bottom-up“ Verfahren der Nanotechnologie ermöglicht einen gezielten Aufbau nanostrukturierter Materialien und erlaubt darüber häufig eine exzellente Kontrolle diverser Eigenschaften, wie z.B. Partikelgröße, Porosität oder der Funktionalisierung des Materials. Aufgrund dieser guten Kontrollierbarkeit und der positiven Eigenschaften werden Aluminiumoxide vielfach als Trägermaterial bzw. Co-Katalysatoren in komplexen Katalysatorsystemen

verwendet. Ein typisches Einsatzgebiet ist hierbei das Cracken in petrochemischen Anlagen.<sup>[7]</sup>

Ein zentrales Problem bei der Untersuchung von festen Katalysatoren ist die Identifizierung von aktiven Zentren. Relativ offensichtlich ist dabei, dass katalytisch aktive Zentren im Allgemeinen an der Oberfläche liegen und der Anteil von Oberflächenteilchen zu Bulkteilchen in der Regel klein ist. Dadurch ist die absolute Anzahl von aktiven Zentren in einem Katalysator meist nicht sehr groß, was die Detektion grundsätzlich erschwert. Die Verwendung „moderner“ Synthesemethoden erlaubt es die Teilchengröße eines Systems gezielt zu verringern (Nanopartikel) und damit den Oberflächenanteil signifikant zu erhöhen. Erhöhte Oberflächenanteile bedeuten in der Regel auch ein höheres Maß an struktureller Störung, was häufig sogar förderlich für die katalytische Aktivität einer Probe ist. Allerdings ist der Ordnungsverlust nicht unbedingt förderlich für die Identifizierung von aktiven Zentren, erhöht er doch die Komplexität des Systems. Herkömmliche Versuche in der Oberflächenchemie, wie sie auch zur Identifizierung der Elementarschritte der Ammoniaksynthese geführt haben, werden an wohl definierten Systemen im Ultrahochvakuum durchgeführt.<sup>[8,9]</sup> Der erste Schritt zur Modellierung ist also im Normalfall die Verringerung der Komplexität des Systems.<sup>[10]</sup> Noch schwieriger wird die Betrachtung von Festkörpern, die überhaupt keine Fernordnung mehr zeigen und somit röntgenamorph sind. Aktive Zentren können nur noch auf lokaler Ebene, z.B. mittels MAS NMR Spektroskopie untersucht werden. Auch sind solche Systeme aufgrund des Fehlens einer periodischen Struktur im Prinzip ungeeignet für die Modellierung. Dem entgegen steht häufig ein hohes Maß an struktureller Unordnung mit hohem Verhältnis von Oberfläche zu Bulk, was sich im Allgemeinen positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Es gibt also eine gegensätzliche Wirkung der Komplexität, die für Modellsysteme bzw. die Erforschung von Mechanismen, möglichst gering gewählt, allerdings für die Entwicklung von realen Katalysatoren eher maximiert werden sollte. Folglich wird auch häufig eine differenzierte Betrachtung von „Modellkatalysatoren“ und „Realkatalysatoren“ vorgenommen.

---

Diese Bedingungen zeigen die Schwierigkeiten bei der Weiterentwicklung von realen Katalysatorsystemen. Anhand von festen, aluminiumbasierten Säurekatalysatoren lassen sich diese Umstände gut illustrieren. Die allgemein stärksten festen Lewis-Säuren sind Aluminiumfluoride wie *HS*-AlF<sub>3</sub> oder ACF.<sup>[5]</sup> Diese Katalysatoren haben große Oberflächen und zeigen keinerlei Fernordnung, besitzen aber hohe Aktivität und katalysieren eine Vielzahl von verschiedenen chemischen Reaktionen. Strukturmodelle für die Oberfläche dieser Stoffe gibt es allerdings kaum und die Identifizierung von katalytisch aktiven Sites mittels NMR Spektroskopie scheitert vor allem an der geringen Anzahl und an der hohen Empfindlichkeit der Sites. Somit ist die wahre Erscheinungsform von aktiven Spezies unbekannt, was die Postulierung von Übergangszuständen und Reaktionsintermediaten praktisch unmöglich macht. Geht man zu Systemen höherer Ordnung über, wie  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> oder  $\beta$ -AlF<sub>3</sub>, wird ein erheblicher Teil der katalytischen Aktivität eingebüßt.<sup>[11]</sup> Im Gegenzug ist aber die Berechnung von Bindungsparametern möglich, was die Interpretation von Ergebnissen und die Modellierung extrem verbessert.<sup>[12,13]</sup> Diese Tatsache gilt natürlich gleichermaßen für die Aluminiumoxide, wie am Beispiel von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abzulesen ist. Dieses Übergangsaluminiumoxid besitzt eine große spezifische Oberfläche und gute katalytische Aktivität und wird vielfach in der Katalyse verwendet. Die Struktur wird häufig als defektive Spinell-Struktur beschrieben, ist im Grunde aber bis heute nicht vollständig aufgelöst.<sup>[14]</sup> Dadurch fehlt eine gesicherte, modellierbare Grundlage für die Oberflächenstruktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was auch zu einer Vielzahl an Ansichten über die Form von aktiven Spezies auf der Oberfläche geführt hat.

Diese sehr weit umfassenden und grundlegenden Probleme der heterogenen Katalyse lassen sich natürlich nicht in einer einzelnen Arbeit lösen. Trotzdem kann man basierend auf den oben erwähnten Ausführungen, Ziele für die vorliegende Arbeit formulieren. Hierbei soll es zunächst einmal um eine Zusammenführung der beiden, für sich selbst sehr gut funktionierenden, Systeme kommen. Es geht also darum, die positiven Eigenschaften der Aluminiumoxide mit denen der Aluminiumfluoride zu verbinden. Dafür sollen zunächst mit Fluor dotierte Aluminium(hydr)oxide hergestellt und charakterisiert werden. Dieses Ziel umfasst die Entwicklung eines grundlegenden

Synthesewegs, die Kontrolle verschiedener Parameter, vor allem aber die Kontrolle des eindotierten Fluorids, die umfassende Charakterisierung dieser neuen Materialien und die Untersuchung des Einflusses der Fluordotierung auf strukturelle Eigenschaften. Mit dieser grundlegenden Charakterisierung ist eine gute Basis gelegt, um diese neuen Phasen auf ihre katalytischen Eigenschaften zu prüfen und unter realen Bedingungen zu testen. Um aber nicht nur neue Katalysatoren herzustellen und dann empirisch das optimale katalytische Verhalten der Proben auszureizen, werden zusätzlich experimentelle Untersuchungen der aktiven Oberfläche vorgenommen. Nach Möglichkeit werden auch reaktive Spezies identifiziert und ihr Reaktionsverhalten mit Gasphasenmolekülen wie z.B. atmosphärischem Wasser untersucht.

---

## **2. Literaturübersicht**

### **2.1. Sol-Gel Prozess**

Der Sol-Gel Prozess ist ein nasschemisches Syntheseverfahren zur Herstellung von anorganischen, nichtmetallischen Materialien. Durch die Möglichkeit über Variation der Syntheseparameter, resultierende Partikelgrößen der Materialien zu kontrollieren, wird das Verfahren auch oft zu den klassischen „bottom-up“ Methoden der Nanotechnologie gezählt. Der Prozess erfolgt üblicherweise in drei Teilschritten; der Bildung des Sols, der Gelierung und der Weiterverarbeitung (Trocknung). Allerdings werden für viele Anwendungen (z.B. Coating-Verfahren), die Sole auch häufig direkt, also ohne Gelierung, appliziert. Sole sind kolloidale Dispersionen, die im klassischen Sol-Gel Verfahren über Hydrolyse und Kondensation von Ausgangsverbindungen, sogenannten Präkursoren, hergestellt werden. Über Einstellung der Syntheseparameter ist es möglich die dispergierten Teilchen zu stabilisieren und eine Aggregation im Medium zu verhindern. In nanopartikulären Solen bewegen sich diese Teilchen entsprechend im Größenbereich zwischen einem und mehreren Nanometern und führen dazu, dass die Sole klar bleiben und es nicht zu einer Eintrübung kommt. Eine fortschreitende Aggregation von primär gebildeten Partikeln (Primärpartikeln) kann im zeitlichen Verlauf (Alterung des Sols) allerdings zu einer Eintrübung des Sols führen und die Viskosität erhöhen. Entsprechend gebildete Teilchen werden auch als Sekundärpartikel bezeichnet. Eine weitere Aggregation der Partikel führt letztlich zur Gelierung bzw. Präzipitation. Diese Destabilisierung des Sols wird entweder durch fortschreitende Alterung oder auch durch bewusste Maßnahmen, wie z.B. Einengung durch Abzug des Dispersionsmediums oder Änderung des pH-Werts herbeigeführt. Als Gele werden zweiphasige Gemische bezeichnet, die sich in der Regel durch eine hohe Viskosität auszeichnen. Dabei bilden die aggregierten, festen Partikel ein hochverzweigtes Netzwerk, in dessen Poren die zweite Phase, hier das Dispersionsmedium, interpenetriert.

Je nach gewünschter Weiterverarbeitung wird das Gel anschließend durch Eindampfen des Dispersionsmedium bzw. Lösemittels getrocknet. Ohne weitere Funktionalisierung und unter Normaldruck führt das Trocknen zum Kollabieren des Gelnetzwerks und einer starken Schrumpfung des Gelkörpers; man erhält sogenannte Xerogele die z.B. als heterogene Katalysatoren zum Einsatz kommen können. Durch superkritische Trocknung bei hohen Drücken und Temperaturen, kann das Zusammenbrechen der ursprünglichen Netzwerkstruktur verhindert werden und man erhält Aerogele. Über ein solches Verfahren ist es möglich äußerst hohe spezifische Oberflächen des Materials zu erreichen. Relevanz in kommerziellen Anwendungen hat das Sol-Gel Verfahren vor allem bei der Herstellung von Beschichtungen. Gängige Verfahren sind hier das Tauch- und Rotationsbeschichten („Dip-“ und „Spin-Coating“).<sup>[15–17]</sup>

#### **2.1.1. Sol-Gel Synthese von Aluminiumhydroxid**

Die Tendenz zur Gelbildung von Aluminiumhydroxiden in wässrigen Medien ist seit über 90 Jahren bekannt.<sup>[18]</sup> Durch das amphotere Verhalten von Aluminiumhydroxid, besitzt es eine hohe Löslichkeit in Säuren und Basen. Bei intermediären pH-Werten hingegen ist die Löslichkeit sehr gering, so dass bereits geringe Änderungen im pH-Wert zu einer Übersättigung und anschließend zu einer sofortigen Präzipitation führen können. Entsprechend zeichnen sich diese Präzipitate durch geringe Partikelgröße und Kristallinität aus und bilden daher leicht kolloidale Dispersionen und Gele.<sup>[19]</sup> Als Präkursoren für die kontrollierte Sol-Gel Synthese werden meist entweder Aluminiumsalze oder Aluminiumalkoxide verwendet und mit einem Überschuss Wasser hydrolysiert. In der Regel werden durch Veränderung des pH-Wertes die zuvor präzipitierten Teilchen peptisiert, also in eine kolloidale Lösung überführt.<sup>[20]</sup> Die Gelbildung erfolgt dann wie oben beschrieben.

Der Vorteil des Einsatzes von Aluminiumalkoxiden als Präkursoren in der Synthese ist, dass ihre Hydrolyseprodukte, Alkohole, in der Regel flüchtige Substanzen sind, die außerdem über eine hohe Löslichkeit in Wasser verfügen. B.E. Yoldas etablierte

---

diese Syntheseroute Anfang der 1970er Jahre.<sup>[21,22]</sup> Vorwiegend werden hier Aluminium-*sec*-butoxid (ASB) oder Aluminium-*iso*-propoxid (AIP) verwendet, die mit Wasser gut kontrollierbar zur Reaktion gebracht werden können. In Abhängigkeit der Syntheseparameter sind die primären Reaktionsprodukte der Sol-Gel Synthese entweder amorphes Aluminiumhydroxid oder schwach kristallines Pseudoböhmit. Durch weitere Alterung kann man auch die Bildung von Bayerit beobachten.<sup>[19]</sup> Die genauen Phasenbeziehungen werden im folgenden Kapitel besprochen.

### **2.1.2. Sol-Gel Synthese von Aluminiumfluorid und Aluminiumhydroxidfluorid**

Neben der klassischen, oxidischen Sol-Gel Synthese, gibt es seit einigen Jahren auch ein analoges Verfahren zur kontrollierten Herstellung von nanoskopischen Metallfluoriden. Diese sogenannte fluorolytische Sol-Gel Synthese wurde im Jahr 2003 von Kemnitz und Mitarbeitern etabliert und lässt sich auf eine ganze Reihe von Metallfluoriden übertragen.<sup>[23–25]</sup> Für die Herstellung von Aluminiumfluorid werden im klassischen Weg normalerweise Aluminiumalkoxide wie Aluminium-*iso*-propoxid eingesetzt und in Alkohol gelöst. In Analogie zur Hydrolyse durch Wasser findet hier die Fluorolyse durch die Zugabe von Fluorwasserstoff – üblicherweise in Form alkoholischer Lösungen – statt.

Anders als bei der Hydrolyse, die bei überschüssigem Wasser weitgehend vollständig abläuft, verläuft die Fluorierung der Aluminiumalkoxidpräkursoren unvollständig. Der über Sol-Gel Synthese maximal erreichbare Fluorierungsgrad liegt bei etwa  $n_{\text{Al}} : n_{\text{F}} \approx 1 : 2.3$ .<sup>[26,27]</sup> Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt es zu einer koordinativen Vernetzung der teilfluorierten Aluminiumalkoxide und der Ausbildung kolloidaler Partikel. Die so hergestellten Sole sind klar, haben geringe Viskosität und können über längere Zeiträume stabil bleiben. Wie im oxidischen Verfahren wird auch hier über Alterung oder Abzug des Lösungsmittels eine Destabilisierung des Sols hervorgerufen und es kommt schließlich zur Gelierung. Die Trocknung führt zur Bildung des Xerogels. Dieses ist röntgenamorph und enthält noch höhere



Massenanteile an Kohlenstoff ( $\text{AlF}_{2.3}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.7}$ ). In einem nachfolgenden Reaktionsschritt lässt sich das Xerogel über eine Gasphasenreaktion mit Fluorierungsmitteln wie  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  oder  $\text{CHF}_3$  behandeln, um zu einer vollständigen Fluorierung zu gelangen. Man erhält dann amorphes  $HS\text{-AlF}_3$  ( $HS$  – high surface), das eine der stärksten festen Lewis-Säuren ist und eine hohe spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}} > 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und hohe katalytische Aktivität besitzt.<sup>[5,23]</sup>

## **2.2. Aluminiumhydroxide**

Aluminiumhydroxid ist der Hauptbestandteil des für die Aluminiumindustrie wichtigsten Minerals Bauxit. Über das Bayer-Verfahren lässt es sich von anderen Bestandteilen des Minerals isolieren und wird dann überwiegend in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Hall-Héroult Prozess zur Herstellung von Primäraluminium verwendet. Für Aluminiumhydroxid existieren insgesamt sechs unterschiedliche Modifikationen, davon vier polymorphe Aluminiumtrihydroxide (Gibbsit, Bayerit, Nordstrandit und Doyleit) und zwei Aluminiummonohydroxide (Diaspor und Böhmit).<sup>[19]</sup> Darüber hinaus ist, gerade in Verbindung mit der Sol-Gel Synthese, amorphes Aluminiumhydroxid bekannt. Die Besprechung der jeweiligen Verbindungen und ihrer Eigenschaften erfolgt hier nicht nach der Systematik ihrer Kristallstrukturen, sondern richtet sich nach der Relevanz für die vorliegende Arbeit.

### **2.2.1. Aluminiumhydroxide der Sol-Gel Synthese**

Wie oben erwähnt, tendieren frisch präzipitierte Aluminiumhydroxide zur Gelbildung. Die feste Phase des Gels besteht aus kolloidalen Aluminiumhydroxidpartikeln, die über Hydrolyse und Polykondensation vernetzen. Hierbei handelt es sich um einen kinetisch kontrollierten Vorgang, so dass eine Kristallisation weitgehend unterbunden wird. Entsprechend zeigen diese primären Präzipitate, und zwar unabhängig von der Syntheseroute, keine Fernordnung; sie sind also röntgenamorph.<sup>[19]</sup> Damit bildet amorphes Aluminiumhydroxid ( $am\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) die Ausgangsverbindung aller weiteren über Sol-Gel Synthese zugänglichen Aluminiumhydroxide. Trotzdem zeigt ein Blick

---

in die Literatur, dass auf struktureller Ebene verhältnismäßig wenig über diese Ausgangsverbindungen bekannt ist.<sup>[28–30]</sup> Dies begründet sich vermutlich zum einen durch die nicht vorhandene Fernordnung und zum anderen dadurch, dass primäres Aluminiumhydroxid in Anwesenheit von Wasser über weitere Lösungsprozesse relativ schnell in Strukturen höherer Ordnung transformiert.

Über  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Experimente ist bekannt, dass *am*- $\text{Al}(\text{OH})_3$ , neben der für kristalline Aluminium(hydr)oxidverbindungen üblichen sechsfach Koordination des Aluminiums  $[\text{Al}^{\text{VI}}]$ , auch geringere Anteile an fünf-  $[\text{Al}^{\text{V}}]$  und vierfach  $[\text{Al}^{\text{IV}}]$  Koordination aufweist.<sup>[28]</sup> Da aus den Übergangsaluminiumoxiden ebenfalls stabile tetraedrische Koordinationsumgebungen für Aluminium bekannt sind, ist vor allem das Vorhandensein von  $\text{Al}^{\text{V}}$  ein charakteristisches Merkmal von amorphem Aluminiumhydroxid. Durch die hohe strukturelle Unordnung im Material kommt es zu einer charakteristischen Verbreiterung der jeweiligen Signale, so dass es nicht möglich ist lokal aufgelöste Strukturen zu beobachten, sondern nur gesamte Signalgruppen betrachtet werden können. Ein weiteres Merkmal von amorphem Aluminiumhydroxid ist der erhöhte Anteil von (strukturellem) Wasser gegenüber kristallinen Aluminiumhydroxiden. So besitzt amorphes Aluminiumhydroxid etwa 2 - 2,5 äq.  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{AlO}_{1,5}$  Struktureinheit, wohingegen kristalline Aluminiumhydroxide wie (Pseudo)böhmit oder Bayerit etwa 1,5 – 1,75 äq.  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{AlO}_{1,5}$  Struktureinheit enthalten.<sup>[19]</sup> Durch die fehlende Fernordnung und die Vielzahl an inter-und intramolekularen Wechselwirkungen der OH-Einheiten kommt es zu einer weiten Signalstreuung und es ist praktisch nicht möglich Anteile von physisorbiertem und chemisorbiertem (strukturellem) Wasser bzw. Al-OH Gruppen zu quantifizieren.

Bei weiterem Kontakt mit Wasser wandelt sich amorphes Aluminiumhydroxid relativ schnell in höher geordnete Strukturen um. Dieser Kristallisationsprozess verläuft vermutlich über in Wasser gelöste  $\text{Al}^{3+}$  Kationen, die als  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vorliegen und dann über Polykondensation größere Struktureinheiten bilden.<sup>[19]</sup> Zunächst entsteht dabei Pseudoböhmit, ein für die Sol-Gel Synthese charakteristisches Produkt bei dem

im Gegensatz zu „normalem“ Böhmit ein höheres Maß an struktureller Störung vorliegt.<sup>[31,32]</sup> Dies äußert sich in erster Linie durch stark verbreitete Reflexe in der Röntgendiffraktometrie (XRD) und durch deutlich höhere spezifische Oberflächen als bei hochkristallinem Böhmit. Historisch bedingt existiert eine Vielzahl von Namen für diese Verbindungen, so spricht man neben „pseudoboehmite“ auch häufig von „gelatinous boehmite“ oder „poorly crystalline boehmite“. Dies ist dadurch begründet, dass lange Zeit angenommen wurde, dass Pseudoböhmit eine Übergangsform des herkömmlichen Böhmits darstellt und Irregularitäten im Kristallgitter zu einer erhöhten Menge an strukturellem Wasser führen. Neuere Untersuchungen legen allerdings nahe, dass es sich bei Pseudoböhmit um herkömmliches, jedoch nanokristallines Böhmit handelt.<sup>[33,34]</sup> Die Struktur von Böhmit besteht aus Doppellagen aus kubisch dichtest gepackten Sauerstoffanionen, deren Oktaederlücken von Aluminiumkationen besetzt sind  $[\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6]$ . Zwischen den Lagen liegen OH-Gruppen, die jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen zu OH-Gruppen der nächsten Lage wechselwirken. Dadurch wird im Böhmit eine Schichtstruktur ausgebildet. Die Einheitszelle ist orthorhombisch.<sup>[19]</sup>

Böhmit ist Präkursormaterial für das industriell wichtige Übergangsaluminiumoxid  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das vielfach als Katalysator und Trägermaterial für Katalysatoren verwendet wird. Dieses entsteht durch Kalzination bei atmosphärischen Bedingungen und Temperaturen oberhalb von 350 °C. Da der Übergang dabei topotaktisch verläuft, das heißt die kubisch dichteste Packung der Sauerstoffanionen und somit auch die vorherrschende Morphologie des Präkursors erhalten bleibt, ist eine kontrollierte Synthese von Böhmit wichtig, um auf spätere Stoffeigenschaft des Katalysators, wie zum Beispiel die Porosität, Einfluss zu nehmen.<sup>[32,35,36]</sup>

Je nach Reaktionsbedingungen führt eine weitere Alterung des Gels zur Bildung von Bayerit. Dieses formiert sich über weitere Lösungs- und Kristallisationsprozesse und bildet die Phase von höchster struktureller Ordnung innerhalb der über Sol-Gel Synthese zugänglichen Aluminiumhydroxide. Es zeigt eine hohe strukturelle Verwandtschaft zum Gibbsit, kommt aber im Gegensatz zu ihm in der Natur

---

kaum vor. Bayerit kristallisiert in einer monoklinischen Elementarzelle. Die Struktur ist aus Doppellagen von hexagonal dichtest gepackten OH-Anionen aufgebaut, bei denen  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken mit Al-Kationen besetzt sind. Zwischen zwei Doppellagen kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der OH-Gruppen. Das Schichtprinzip der Doppellagen ist beim Bayerit periodisch in der Abfolge AB-AB.<sup>[19]</sup>

### **2.2.2. Weitere Aluminiumhydroxide**

Die weiteren Modifikationen der Aluminiumhydroxide haben für diese Arbeit eine untergeordnete Relevanz. Auch sind sie über den klassischen Sol-Gel Weg nicht zugänglich. Die in der Natur am häufigsten vorkommende Modifikation der Aluminiumtrihydroxide, Gibbsit, ist einer der Hauptbestandteile des Bauxits. Der strukturelle Aufbau ist im Prinzip gleich zum Bayerit. Allerdings mit dem Unterschied, dass die Schichtung der Doppellagen nach dem Muster AB-BA erfolgt. Die OH-Anionen sind somit nicht hexagonal, sondern kubisch dichtest gepackt. Die Elementarzelle des Gibbsit ist ebenfalls monoklin. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit wird es oft als thermodynamisch stabilste Modifikation angesehen. Experimentelle Daten legen allerdings nahe, dass Bayerit die thermodynamisch stabilere Phase ist.<sup>[19]</sup> Bayerit verfügt innerhalb der  $\text{Al}(\text{OH})_3$  über die höchste Symmetrie und ist folglich der Anordnung der Anionen am dichtesten gepackt.<sup>[19]</sup>

Neben Gibbsit existieren noch die beiden triklinen Modifikationen des Nordstrandits und Doyleits.<sup>[19]</sup> Beide sind allerdings in der Natur äußerst selten vorhanden. Nordstrandit wurde erstmals von 1956 von Nordstrand, Hettinger und Keith beschrieben.<sup>[37]</sup> Synthetisch lässt es sich durch die Fällung von Aluminiumchlorid mit Ammoniumhydroxid herstellen. Es besteht ebenfalls aus AB-AB geschichteten Doppellagen, die allerdings gegenüber Bayerit leicht versetzt sind. Doyleit ist die „jüngste“ beschriebene polymorphe Struktur des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Es wurde erstmals im Jahr 1985 von Chao *et al.* beschrieben und verfügt ebenfalls über geschichtete AB-AB

Lagen, die versetzt übereinanderliegen. Eine synthetische Route ist bisher nicht bekannt.<sup>[38–40]</sup>

## 2.3. Aluminiumoxide

Aluminiumoxid wird grundsätzlich über die thermische Dehydratisierung von Aluminiumhydroxiden gewonnen. Dabei wird wesentlich zwischen zwei Formen, den metastabilen Übergangsaluminiumoxiden und dem thermodynamisch stabilen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder auch Korund, unterschieden. Übergangsaluminiumoxide bilden sich beim Kalzinieren von Aluminiumhydroxiden bei Temperaturen zwischen etwa 350 °C und 1000 °C.<sup>[19,41]</sup> Ab etwa 1000 °C formiert sich dann, und zwar unabhängig vom eingesetzten Aluminiumhydroxid, die stabile  $\alpha$ -Phase.<sup>[41]</sup> Neben diesen (teil)kristallinen Verbindungen existiert auch röntgenamorphes  $am\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dessen gezielte Herstellung allerdings bisher nur über Beschichtungsverfahren wie dem „Sputtern“ oder der chemischen Gasphasenabscheidung bekannt ist.<sup>[42,43]</sup>

### 2.3.1. Amorphe Aluminiumoxide

Ähnlich wie für amorphes Aluminiumhydroxid, gilt auch für amorphe Aluminiumoxide, dass verhältnismäßig wenig über ihre Eigenschaften bekannt ist. Allerdings erlangten amorphe Aluminiumoxide in den vergangenen Jahren gesteigertes Interesse durch ihren potentiellen Einsatz als Dielektrikum in TANOS (Tantalum-Alumina-Nitride-Oxide-Silicon) Flash Speichersystemen.<sup>[44]</sup> Die chemische Synthese von  $am\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist bisher nur über schichtbildende Verfahren wie zum Beispiel dem „Sputtern“ von Aluminiumoxid-Targets oder der chemischen Gasphasenabscheidung bekannt.<sup>[43,45–47]</sup> Als Bulk Material kann es auch durch das gezielte Amorphisieren von kristallinen Ausgangsverbindungen über mechanische Beanspruchung, wie z.B. dem Vermahlen in der Planetenmühle, gewonnen werden.<sup>[48,49]</sup> Auch im Bulk tritt amorphes Aluminiumoxid vereinzelt in geringen Anteilen als Unterphase in Übergangsaluminiumoxiden auf.<sup>[32,50]</sup> Das charakteristischste Strukturmerkmal von  $am\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist wie beim  $am\text{-Al}(\text{OH})_3$  der

---

signifikanter Anteil an unterkoordinierten Al-Umgebungen. Anders als beim amorphen Aluminiumhydroxid liegt die durchschnittliche Koordination beim *am*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allerdings eher zwischen vier und fünf; es besitzt also deutlich höhere Anteile an Al<sup>IV</sup>- und Al<sup>V</sup>-Sites.<sup>[43,51]</sup>

### 2.3.2. Übergangsaluminiumoxide

Neben Korund als thermodynamisch stabile Phase, existiert eine Reihe von strukturell verwandten Übergangsaluminiumoxiden. Diese metastabilen Verbindungen kristallisieren im Prinzip in ähnlichen Kristallstrukturen, die oft als Spinell-Typ bezeichnet wird.<sup>[14]</sup> Da allerdings anders als im Spinell selbst, nur dreiwertige Kationen vorliegen, leitet sich aus Elektroneutralitätsgründen ab, dass Teile der Kationenpositionen unbesetzt bleiben. Dadurch kommt es zu einer strukturellen Störung des Kristallgitters, entsprechend spricht man in diesem Zusammenhang auch häufig von einem defektiven Spinellgitter. Die Defekte sind im Allgemeinen nicht regulär, was eine Bestimmung der genauen Positionen mitunter schwierig macht.<sup>[52]</sup> Diese Irregularität des Kristallgitters lässt also genauere, strukturelle Untersuchungen der einzelnen Übergangsaluminiumoxide häufig nicht zu.<sup>[14]</sup> Hinzu kommt, dass eine Vielzahl an eng verwandten Modifikationen existiert. Bisher wurden sieben verschiedene Übergangsaluminiumoxidphasen identifiziert; chi ( $\chi$ ), eta ( $\eta$ ), kappa ( $\kappa$ ), gamma ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), theta ( $\theta$ ) und rho ( $\rho$ ). <sup>27</sup>Al MAS NMR Experimente zeigen, dass die lokale Struktur aller Übergangsaluminiumoxide grundlegend aus sechs- und vierfach koordinierten Al-Kationen aufgebaut ist, die je nach Phase in einem Verhältnis von Al<sup>VI</sup>: Al<sup>IV</sup>= 3:1 bis 2:1 liegen.<sup>[53–55]</sup> Ähnlich wie in amorphen Systemen sind auch bei Übergangsaluminiumoxiden die lokalen Strukturen stark gestört, was zu einer charakteristischen Signalverbreiterung der NMR Signale führt, so dass nur gesamte Signalgruppen beobachtet werden können.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, verläuft die Entwässerung des Aluminiumhydroxids zu den verwandten Übergangsaluminiumoxiden topotaktisch. Somit kommt es nicht zu einer wesentlichen Reorganisation der Kristallstruktur, so

dass die Morphologie des Präkursors intakt bleibt. Entsprechend entstehen durch den starken Massenverlust infolge der Entwässerung, hochporöse Makrostrukturen, die große spezifische Oberflächen ausbilden.<sup>[56]</sup> Deshalb finden Übergangsaluminiumoxide häufig Verwendung als Trägermaterialien in heterogenen Katalysatorsystemen. Das für katalytische Anwendungen am häufigsten verwendete Übergangsaluminiumoxid ist  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die katalytische Aktivität von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> begründet sich durch koordinativ ungesättigte Sites (CUS) an der Oberfläche des Materials, die durch thermische Aktivierung entstehen. Grundsätzlich kommt es dabei zur Dehydratisierung von, an der Oberfläche befindlichen, Al-OH Gruppen. Infolge der Abspaltung von Wasser entstehen dann CUS, die in der Form von Al<sup>V</sup>, Al<sup>IV</sup> und Al<sup>III</sup>-Sites auftreten können.<sup>[29,52,57]</sup> Durch die koordinative Fehlstelle, besitzen diese Sites Lewis-saure Aktivität, d.h. sie agieren als Elektronenpaarakzeptoren. Über die allgemeinen Mechanismen zur Entstehung der koordinativ ungesättigten Sites besteht eine Vielzahl an Vorstellungen. In seiner einfachsten Form haben Knözinger und Ratnasamy erstmals 1978 ein vollständiges Modell der hydroxylierten Aluminiumoxidoberfläche vorgestellt.<sup>[58]</sup> Dieses empirische Modell auf Grundlage einer idealisierten Spinellstruktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklärt das Entstehen von koordinativ ungesättigten Sites zwar, kann in seiner Simplizität aber nicht den realen Vorgängen an der hochkomplexen Oberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Rechnung tragen. Als zusätzliches Problem für Untersuchungen der Oberfläche, besteht die bis heute nicht gesicherte, genaue Kristallstruktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was z.B. rechenbasierte Methoden erschwert.<sup>[14]</sup> Ein in den vergangenen Jahren populäres Modell haben die Gruppen um Sautet und Copéret etabliert, das die Struktur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über die topotaktische Phasenumwandlung vom Böhmit ableitet.<sup>[56,57,59,60]</sup> Die so erhaltene Struktur widerspricht zwar der weit verbreiteten Annahme einer defektiven Spinellstruktur für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und somit auch dem populären Modell von Knözinger und Ratnasamy, liegt aber in guter Übereinstimmung mit einer Reihe von experimentellen Daten. Rechenbasierte Untersuchungen anhand dieses Modells haben gezeigt, dass Al<sup>III</sup>-Sites an der Oberfläche stabil und hauptverantwortlich für die mitunter starke Lewis-Azidität von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind. Trotz dieser Annahmen fehlen bis

---

heute direkte, experimentelle Nachweise für solche Sites.<sup>[50]</sup> Über NMR Spektroskopie konnten bisher in mehreren Fällen  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites in Übergangsaluminiumoxiden nachgewiesen werden.<sup>[61–63]</sup> Allerdings sind durch direkte NMR Methoden, Kerne an der Oberfläche nicht selektiv zugänglich. Daher ist die Quelle solcher  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites nicht immer zweifelsfrei belegbar; denn auch z.B. Anteile an amorphem Aluminiumoxid können potentiell solche Sites im Bulk aufweisen.<sup>[62]</sup> Allerdings wurden mit indirekten Methoden, wie z.B. dem Einsatz von Probenmolekülen wie  $\text{NH}_3$  in Verbindung mit CP MAS NMR bereits koordinativ ungesättigte Sites an der Oberfläche nachgewiesen.<sup>[61]</sup> Auch  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR könnte theoretisch für selektive Oberflächenuntersuchungen herangezogen werden, da die Oberfläche von katalytisch aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nachweislich bis über  $800\text{ }^\circ\text{C}$  OH-Gruppen besitzt.<sup>[64,65]</sup> Mit dem Einsatz von DNP („dynamic nuclear polarization“) MAS NMR wurden in den letzten Jahren ebenfalls erste Nachweise für CUS an der Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erbracht.<sup>[63,66–68]</sup> Problematisch ist hierbei allerdings, dass diese Methodik ein Imprägnieren des Probenmaterial mit wasserhaltigen Lösungen erfordert, was wiederum zu einer Interaktion, *i.e.* der Chemisorption von Wassermolekülen an den koordinativ ungesättigten Sites führt und somit nicht wirklich für Aussagen über die Oberfläche des aktiven Katalysators zulässig ist.

### **2.3.1. Korund**

Korund ist eine hochkristalline Verbindung, dessen Struktur aus hexagonal dichtest gepackten Oxidanionen aufgebaut ist. Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips sind nur zwei Drittel der Oktaederlücken durch Al-Kationen besetzt, die entsprechend die Koordinationszahl sechs ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) aufweisen. Korund besitzt eine Vielzahl von technischen Anwendungen, die im Wesentlichen auf Eigenschaften wie der großen Mohshärte und Abriebfestigkeit, den elektronischen Nichtleitungseigenschaften oder der chemischen und thermischen Beständigkeit beruhen. So wird es beispielsweise als technische Keramik, Schleifmittel oder Isolator verwendet. Einkristalle aus Korund bilden je nach Verunreinigung die wertvollen Mineralien Rubin und Saphir.<sup>[19]</sup> In der vorliegenden Arbeit spielt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nur eine untergeordnete Rolle.



## 2.4. Aluminiumfluoride und Aluminiumhydroxidfluoride

### 2.4.1. Kristalline Verbindungen

Die Eigenschaften der reinen, kristallinen Aluminiumfluoridphasen spielen in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Trotzdem soll zur Vollständigkeit der Darstellung kurz auf die wichtigsten Phasen eingegangen werden. Für Aluminiumfluorid sind bei Raumtemperatur fünf verschiedene Strukturen bekannt. Die thermodynamisch stabile Form ist dabei  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> und kristallisiert in einer VF<sub>3</sub>-Struktur. Die anderen Modifikationen (beta ( $\beta$ ), eta ( $\eta$ ), theta ( $\theta$ ) und kappa ( $\kappa$ )) des Aluminiumfluorids sind alle metastabil und wandeln sich beim Erhitzen in  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> um. Bestimmendes Strukturmerkmal bei allen Phasen sind oktaedrische [AlF<sub>6</sub>] Koordinationspolyeder, die im Unterschied zu den Aluminium(hydr)oxiden nicht über Kanten, sondern über Ecken verknüpft sind. Aufgrund dieser verwandten Koordinationsgeometrie der Aluminiumfluoride und-(hydr)oxide existieren auch mehrere Verbindungen mit gemischten oktaedrischen [Al(OH/F)<sub>6</sub>] Koordinationseinheiten. Zu diesen gehören die Aluminiumfluorid-Hydrate  $\alpha$ - und  $\beta$ -AlF<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, das Aluminiumfluorid Nonahydrat AlF<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O und Aluminiumhydroxidfluorid, das die Strukturformel AlF<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub> · n H<sub>2</sub>O ( $x \approx 1-2$ ) besitzt und in der sogenannten Pyrochlorstruktur kristallisiert. Diese besitzt eine kubische Geometrie mit der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Die gemischten [Al(OH/F)<sub>6</sub>] Einheiten bilden ebenfalls über Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk, das eine Kanalstruktur ausbildet. Die Struktur wird durch eingelagerte H<sub>2</sub>O Moleküle stabilisiert. Für die F und OH Positionen gibt es kristallographisch keine feste Position. Sie sind somit statistisch verteilt, was dazu führt, dass innerhalb der Struktur theoretisch Koordinationsoktaeder von [AlF<sub>0-6</sub>(OH)<sub>6-0</sub>] gleichzeitig vorliegen können. Dies erschwert zum Beispiel die Charakterisierung durch spektroskopische Methoden wie der NMR.

---

Interessanterweise zeigen die kristallinen Aluminiumfluoride grundsätzlich keine bis geringe Aktivität gegenüber heterogen katalysierten Reaktionen. Die einzige Verbindung, die ohne weitere Modifikation eine katalytisch aktive Oberfläche besitzt, ist  $\beta$ - $\text{AlF}_3$ . Im Gegensatz dazu besitzt  $\alpha$ - $\text{AlF}_3$  praktisch überhaupt keine katalytische Aktivität, obwohl  $\text{AlF}_3$  nach der pF Skala (auch FIA – Fluorid Ionen Affinität), einem zur  $\text{pK}_s$ -Skala analogen Konzept zur Abschätzung der Lewis-Säurestärke, eigentlich vergleichbar hohe Fluoridionenaffinität zeigen sollte wie andere starke Lewis-Säuren (z.B.  $\text{AlCl}_3$ ).<sup>[5]</sup> Diese Werte beziehen sich allerdings auf monomere Einheiten in der Gasphase und können nicht den Vorgängen an der Oberfläche des Festkörpers Rechnung tragen. Mögliche Gründe für diese fehlende Aktivität sind zum Beispiel die große Gitterenergie des  $\text{AlF}_3$  und eine hohe Symmetrie der lokalen Koordinationsumgebung.

### **2.4.2. Amorphe Verbindungen**

Analog zu den kristallinen Verbindungen existieren eine Reihe von amorphen Aluminiumfluoriden und Aluminiumhydroxidfluoriden. Trotz des Fehlens der strukturellen Fernordnung zeigen auch diese Verbindungen gemeinsame Struktur motive, die allerdings nur auf der lokalen Koordinationsebene zu beobachten sind. Wie bei den kristallinen Verwandten, ist in allen Verbindungen das bestimmende Strukturmotiv die Ausbildung von sechsfach koordinierten  $[\text{AlF}_6]$  bzw.  $[\text{Al}(\text{F}/(\text{OH})_6]$  Einheiten. Im Unterschied dazu ist die Symmetrie der Koordinationsumgebungen bei den amorphen Verbindungen allerdings erniedrigt und unregelmäßig.

Amorphes  $\text{HS-AlF}_3$  und das verwandte Aluminiumchlorofluorid (ACF,  $\text{AlF}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,  $x \approx 0.05-0.3$ ) sind exzellente heterogene Katalysatoren, die eine sehr hohe Lewis-Azidität besitzen. Sie sind beide poröse Feststoffe, die hohe spezifische Oberflächen ( $>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) aufweisen. Das katalytische Spektrum dieser Verbindungen beinhaltet eine Vielzahl von chemischen Reaktion, für die die Aktivierung von C-C, C-F oder C-H Bindungen notwendig ist. Die Synthese von ACF wurde bereits 1992 von DuPont vorgestellt und verläuft über die Gasphasenfluorierung von  $\text{AlCl}_3$  mit

Chlorfluoralkanen (CFC) wie z.B.  $\text{CFCl}_3$ .<sup>[69,70]</sup>  $\text{HS-AlF}_3$  hingegen wurde erst durch die Entwicklung der fluorolytischen Sol-Gel Synthese zugänglich und wird durch die Reaktion von Aluminium-*iso*-propoxid mit alkoholischer HF-Lösung hergestellt. Das so erhaltene Xerogel wird dann in einem zweiten Schritt ebenfalls mit CFCs „nachflouriert“.<sup>[23,26]</sup>

Aluminiumhydroxidfluoride ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) können ebenfalls über angepasste Varianten der fluorolytischen Sol-Gel Synthese hergestellt werden. Die Fluorierung erfolgt dabei analog zur Synthese von  $\text{HS-AlF}_3$ . Allerdings kann je nach gewünschtem F-Anteil die Menge an HF-Lösung angepasst werden.<sup>[71]</sup> Die Hydrolyse der Alkoxidgruppen erfolgt dann über Wasserzugabe oder direkt durch das Verwenden von Flusssäure. Wie Stosiek *et al.* zeigen konnten, ist die Fluorierung gegenüber der Hydrolyse kinetisch bevorzugt, so dass die eingesetzten Mengen an HF weitgehend den Verhältnissen im Festkörper entsprechen.<sup>[72,73]</sup> Das Verhältnis von Fluor zu Hydroxyl-Gruppen ist dabei im Prinzip frei einstellbar. Bisher untersuchte Verbindungen lagen dabei im Bereich von  $x \approx 1$ - 3 Äquivalenten Fluor. Wie das reine  $\text{HS-AlF}_3$  können auch amorphe Aluminiumhydroxidfluoride als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Sie verfügen dabei über noch größere spezifische Oberflächen ( $>500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sind mesoporös und besitzen durch die Anwesenheit von OH-Gruppen zusätzlich zur Lewis- auch Brønsted-Azidität.<sup>[74,75]</sup> Damit sind sie auch geeignet chemische Reaktion zu katalysieren, bei der die Anwesenheit beider Zentren benötigt wird. Eine solche Reaktion ist beispielsweise die Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol; ein wichtiger Teilschritt bei der synthetischen Herstellung von Menthol. Für katalytische Anwendungen hat sich gezeigt, dass die Aktivität der  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$  tendenziell größer ist, wenn der Fluoranteil in der Struktur größer ist. Diese Verbindungen beinhalten dann mehr als zwei Äquivalente Fluor ( $x > 2$ ).<sup>[76]</sup>

## 2.5. Fluorierte Aluminiumoxide

Die fluorierten Aluminiumoxide stellen keine eigene Verbindungsklasse dar. Es handelt sich dabei vielmehr um Verbindungen, die durch die Fluorierung eines

---

Übergangsaluminiumoxids (häufig  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hergestellt wurden. Ziel dieser Methode ist die Modifizierung der katalytischen Eigenschaften des Übergangsaluminiumoxids. Die Methoden zur Herstellung können dabei vielfältig sein, laufen aber im Prinzip über zwei grundsätzlich verschiedene Methoden ab. Häufig wird dabei ein Übergangsaluminiumoxid im Reaktor mit gasförmigen Fluorierungsmitteln wie Fluorgas,<sup>[77]</sup> Chlorfluoralkanen (CFC)<sup>[78,79]</sup> bzw. chlorfreien Fluoralkanen (HFC)<sup>[80]</sup> oder gasförmiger HF<sup>[81,82]</sup> zur Reaktion gebracht. Nach einer gewissen Aktivierungszeit, bildet sich dann eine (meta)stabile, katalytisch aktive Phase auf der Oberfläche des Aluminiumoxids.<sup>[82]</sup> Die genaue Zusammensetzung und Struktur dieser „in situ“ gebildeten, fluorierten Aluminiumoxide ist vielfältig und häufig schwer zu bestimmen.<sup>[83,84]</sup> In der Regel kommt es auch nicht zu einer „Durchfluorierung“ des Materials, sondern die oxidische Bulkphase bleibt in seiner Grundstruktur erhalten.<sup>[85,86]</sup> Allerdings wurden auch schon Beispiele gezeigt, bei denen es unter drastischeren Bedingungen (hohe Temperaturen und lange Fluorierungszeit) zu einer vollständigen Bildung von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> kommt.<sup>[5]</sup> Die andere gängige Methode zur Nachfluorierung von Aluminiumoxid ist die Imprägnierung mit wässriger Ammoniumfluoridlösung und anschließender Kalzinierung.<sup>[87–89]</sup>

### 3. F-dotierte Aluminiumhydroxide

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung, sowie verschiedene spezifische Eigenschaften der fluordotierten Aluminiumhydroxide ( $\text{F-Al(OH)}_3$ ) besprochen. Dabei bezieht sich die Formulierung Fluordotierung auf einen Fluoranteil von 0,1 – 0,5 Äquivalenten innerhalb des Systems. Gemäß der Strukturformel  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ , können die hier charakterisierten Phasen allerdings auch gleichermaßen als Aluminiumhydroxidfluoride mit geringem Fluoranteil angesehen werden. In der Diskussion wird durch die verwendete Bezeichnung der Fluoranteile (gemäß Anteil  $x=0,1 - 0,5$ ) insofern Bezug auf die Strukturformel genommen. Weiterhin wird darauf verwiesen, dass die Einteilung zwischen F-dotiertem Aluminiumhydroxid und F-dotiertem Aluminiumoxid im Grunde willkürlich ist. Dies begründet sich durch die amorphe Natur der untersuchten Proben, die solch eine Einteilung, z.B. anhand eines klar definierten Phasenübergangs, nicht ermöglicht. Da auch Übergangsaluminiumoxide teilweise bis über 800 °C noch signifikante Mengen an OH-Gruppen enthalten,<sup>[32]</sup> lässt sich auch über den vorhandenen Restwasseranteil des Systems keine definierte Grenze setzen. Über thermogravimetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass die hier untersuchten, amorphen F-dotierten Aluminiumhydroxide bei 300 °C über 90 % des ursprünglichen Wasseranteils verloren haben. Sie sind oberhalb dieser Temperaturen also weitgehend dehydratisiert. Auch wurde durch  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR gezeigt, dass sich strukturelle Eigenschaften wie z.B. die durchschnittliche Koordination der  $\text{Al}^{3+}$ - Kationen ab dieser Temperatur nur noch geringfügig ändern. Deshalb ist eine Einteilung der besprochenen Phasen in F-dotierte Aluminiumhydroxide unterhalb 300 °C und in F-dotierte Aluminiumoxide oberhalb von 300 °C grundsätzlich gerechtfertigt und wird entsprechend in der Diskussion der Ergebnisse so vorgenommen.

#### 3.1. Referenzsysteme

Um den Einfluss der F-Dotierung in Aluminiumhydroxiden und -oxiden zu evaluieren, kommen verschiedene Referenzsysteme infrage. Auf der Seite der

---

Aluminiumhydroxide sind dies Böhmit (bzw. Pseudoböhmit) und amorphes Aluminiumhydroxid (*am*-Al(OH)<sub>3</sub>). Böhmit ist das primär gebildete nanokristalline Aluminiummonohydroxid, das in der von Yoldas beschriebenen Synthese entsteht. Dieser Syntheseweg ist, abgesehen von der Zugabe von alkoholischer HF-Lösung, prinzipiell identisch zu der hier verwendeten Synthese und wird daher als Referenz verwendet. Da die Stoffeigenschaften von Böhmit sehr stark vom gewählten Syntheseweg beeinflusst werden, wurde eine Böhmitprobe analog zu den beschriebenen F-dotierten Phasen hergestellt und charakterisiert. Als weitere Referenzsubstanz kommt grundsätzlich *am*-Al(OH)<sub>3</sub> infrage, das in den „strukturellen“ Eigenschaften dem F-Al(OH)<sub>3</sub> ähnlich sein sollte. Grundlegendes Problem ist hier allerdings, dass es gegenwärtig kaum Literatur zu solchen Verbindungen gibt und ein Vergleich nur zu selbst synthetisierten Proben hergestellt werden kann. Auch für das amorphe Al(OH)<sub>3</sub> gilt, dass seine Eigenschaften stark von den gewählten Synthesebedingungen abhängen. Da es amorph ist, lassen sich auch keine definierten Strukturmerkmale identifizieren, ableiten und auf die Proben anwenden. Im Bereich des gemischten Systems kann kristallines Aluminiumhydroxidfluorid in der Pyrochlor Struktur (AlF<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>,  $x \approx 1,5$ ) als geeignete Referenz verwendet werden, um den Einfluss von Fluor auf spektroskopische Daten zu bewerten. Außerdem stehen hier ausreichend strukturelle Daten zur Verfügung und zumindest bei der Summenformel besteht eine gewisse Verwandtschaft zu den synthetisierten Phasen. Weitere gemischte Phasen mit höheren Fluorgehalten eignen sich weniger als Referenzsubstanzen.

Da es objektiv mehrere verschiedene und nicht ein alleiniges Referenzsystem gibt, wird in dieser Arbeit jeweils innerhalb der Charakterisierung der F-dotierten Aluminium(hydr)oxide Bezug auf die entsprechende Referenz genommen. Die Stoffe wurden dabei weitestgehend selbst hergestellt. Dort wo es sinnvolle Literaturdaten zum Vergleich gibt, werden diese in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen.

## 3.2. Synthese und Charakterisierung

### 3.2.1. Standardprotokoll Synthese

Die Darstellung von Fluor-dotierten Aluminiumhydroxiden erfolgt über eine angepasste Sol-Gel Synthese, die Ähnlichkeiten sowohl zur von Yoldas entwickelten Synthese von Aluminiumhydroxid,<sup>[21]</sup> als auch zur fluorolytischen Sol-Gel Synthese hat.<sup>[23]</sup> Da die Eigenschaften der untersuchten Stoffe mitunter stark von der gewählten Syntheseroute abhängen können, wurde ein standardisiertes Syntheseprotokoll ausgearbeitet, um die bestmögliche Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Das verwendete Protokoll ergibt sich aus der Untersuchung des Einflusses der einzelnen Syntheseparameter. Dabei sind die wichtigsten Syntheseparameter der verwendete Präkursor, das Lösungsmittel, das Verhältnis von Alkohol zu Wasser bei der Alterung und die Trocknungsbedingungen. Außerdem kann die Synthese im Autoklav durchgeführt werden, wodurch sich neue Reaktionsbedingungen ergeben. Im Folgenden wird dieses Protokoll beschrieben und die Verwendung der jeweiligen Parameter begründet. Einige Auswirkungen der Variation der einzelnen Parameter werden später in Kapitel 3.5 besprochen.

Als Ausgangsverbindung wird dabei Aluminium-*sec*-butoxid (ASB) eingesetzt, das in Isopropanol gelöst wird. Die Verwendung von ASB als Präkursor begründet sich vor allem dadurch, dass es bei Raumtemperatur flüssig vorliegt<sup>[90]</sup> und sich komplett mit Isopropanol mischt, was im Hinblick auf geringe Fluorierungsgrade ein wichtiger Faktor ist. Als Fluorierungsmittel wird dann im ersten Reaktionsschritt niedermolare, isopropanolische HF-Lösung verwendet, um eine saubere Dosierung und Verteilung des Fluors zu gewährleisten. Die verwendeten Mengen an HF-Lösung liegen in dieser Arbeit zwischen 0,1 und 0,5 Äquivalenten. Als Produkt entsteht teilfluoriertes Aluminium-*sec*-butoxid, das in Lösung stabil bleibt. Da nur unterstöchiometrische Mengen an HF zugegeben werden und Aluminium-*sec*-butoxid in alkoholischen Lösungen als trimere Verbindung vorliegt,<sup>[91]</sup> ist nicht davon auszugehen, dass es bereits bei diesen geringen Verhältnissen zu einer weitgehenden Koordination

---

(Al-F-Al-F-...) bzw. Kondensation (Al-O(H)-Al-O(H)-Al-...) der teilfluorierten ASB Einheiten kommt.<sup>[27]</sup> Die Teilchen sind also überwiegend als gelöst anzusehen, so dass man nicht von einem Sol sprechen sollte.

Im zweiten Reaktionsschritt wird die Lösung der teilfluorierten ASB dann mit einem Überschuss von zehn Äquivalenten H<sub>2</sub>O versetzt, was der 3,3- bis 4-fachen Menge an verfügbaren Al-(OR) Bindungen entspricht. Dieser Überschuss soll gewährleisten, dass im Produkt der Restkohlenstoffanteil gering ist. Nach der Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch kommt es zu einer unmittelbaren Gelierung, die durch die Hydrolyse und anschließende Polykondensation der Al-(OR) Gruppen hervorgerufen wird. Anschließend wird das Gel langsam bei Raumtemperatur und unter atmosphärischen Bedingungen ausgetrocknet. Dieser Vorgang dauert bis zu 72 h und wird verwendet, um ein Erhitzen der Probe während der Trocknung zu vermeiden. Dies ist notwendig, da Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Proben gezeigt haben, dass die partielle Dehydroxylierung der amorphen Proben schon bei Temperaturen unterhalb von 80 °C abläuft (Kapitel 3.3). Zusätzlich erlaubt die langsame Austrocknung durch längere Kontaktzeiten mit Wasser eine weitere Hydrolyse von nicht abreagierten Al-(OR) Gruppen, so dass hierdurch der Anteil des Restkohlenstoffs im resultierenden Xerogel potentiell verringert wird.

### **3.2.2. Charakterisierung**

Durch das im vorigen Abschnitt beschriebene Syntheseprotokoll wurden drei verschiedene F-dotierte Aluminiumhydroxide hergestellt, die jeweils unterschiedliche Anteile an Fluor aufweisen ( $x = 0,1; 0,25$  und  $0,5$ ). Zusätzlich wurden zwei weitere Proben als Referenz hergestellt. Die erste Referenzprobe wurde, wie im Protokoll beschrieben, nur unter Ausschluss von HF hergestellt ( $x = 0$ , AlOOH) und in der zweiten Referenzprobe wurden anstelle von HF, 0,25 Äquivalente Ameisensäure verwendet ( $x = 0,25$  HCOOH, *am*-Al(OH)<sub>3</sub>). Alle weiteren Syntheseparameter wurden in diesem Fall konstant gehalten. Nach Trocknung der Phasen wurden für alle Stoffe Röntgendiffraktogramme aufgezeichnet (Abbildung 3-1). Dabei fällt auf, dass ohne



Zugabe von Säure ( $x=0$ ) nanokristallines Böhmit bzw. Pseudoböhmit mit stark verbreiterten Reflexen entsteht. Im Gegensatz dazu wird bei Zugabe von HF-Lösung ( $x=0,1 - 0,5$ ) oder Zugabe von Ameisensäure ( $x=0,25$  HCOOH) die Kristallisation des Systems unterdrückt und die Phasen bleiben röntgenamorph. Es ist also möglich, über Säurezugabe während der Synthese die Phasenzusammensetzung der Probe zu beeinflussen. Dabei reichen selbst sehr geringe Mengen Säure aus, um eine Kristallisation vollständig zu unterbinden.

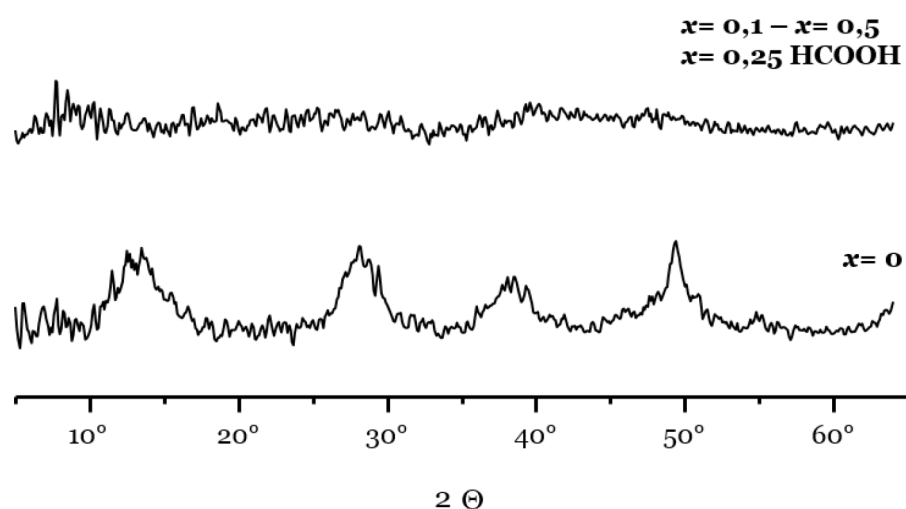


Abbildung 3-1: Röntgendiffraktogramme der Proben. Für  $x=0$  erkennt man die klassischen, breiten Reflexe des Pseudoböhmits. Die  $F\text{-Al(OH)}_3$ -Proben mit  $x=0,1 - 0,5$  sowie die  $am\text{-Al(OH)}_3$ -Probe mit  $x=0,25$  HCOOH, sind komplett röntgenamorph, es treten also keine Reflexe auf. Exemplarisch ist nur ein Diffraktogramm gezeigt.

Für alle Proben wurde eine Elementaranalyse durchgeführt, um die jeweiligen Stoffanteile zu quantifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 gezeigt. Unter Betrachtung der Gewichtsanteile und der experimentellen Molmasse der jeweiligen Verbindung kann eine genäherte Summenformel errechnet werden. Diese experimentellen Summenformeln zeigen für den Fluoranteil eine sehr gute Übereinstimmung zu der eingesetzten Menge an Fluorwasserstofflösung. Entsprechend ist davon auszugehen, dass die Fluorierung des Präkursors vollständig abläuft und durch die spätere Hydrolyse nicht beeinflusst wird. Die Gewichtsanteile für Kohlenstoff liegen in allen  $F\text{-Al(OH)}_3$ -Proben und in  $AlOOH$  deutlich unter 2 %,

was im Prinzip auf eine vollständige Hydrolyse der Al-(OR) Gruppen schließen lässt und eine Rechtfertigung für das gewählte Standardprotokoll zur Synthese dieser Proben liefert. Einzig der Kohlenstoffanteil im *am*-Al(OH)<sub>3</sub> ist höher, da hier Ameisensäure hinzugegeben wurde. Da die gemessenen Restkohlenstoffanteile ebenso durch nicht verdampftes Isopropanol hervorgerufen werden können, wurden die Anteile für Kohlenstoff (C) in der Berechnung der Summenformel vernachlässigt.

*Tabelle 3-1: Ergebnisse der Elementaranalysen. Der Gewichtsanteil für Sauerstoff (O) wurde aus der Summe aller anderen Anteile berechnet, da davon ausgegangen werden kann, dass keine weiteren Elemente in signifikanter Menge vorliegen. Für die Summenformel wurde nur der Gesamtwasseranteil der Probe angegeben, da durch die Elementaranalyse nicht zwischen physisorbiertem und strukturellem Wasser bzw. OH-Gruppen unterschieden werden kann.*

Probe		Al [wt %]	F [wt %]	C [wt %]	H [wt %]	O [wt %]	exp. M [g mol <sup>-1</sup> ]	Summenformel
AlOOH	x= 0	32,2	-	1,4	3,6	62,8	80,9	AlOOH • 1,1 H <sub>2</sub> O
F-Al(OH) <sub>3</sub>	x= 0,1	28	2,2	1,5	4,4	64	91,6	AlF <sub>0,11</sub> O <sub>1,45</sub> • 2,2 H <sub>2</sub> O
	x= 0,25	27,8	5,1	1,6	4,2	61,3	92,7	AlF <sub>0,24</sub> O <sub>1,38</sub> • 2,1 H <sub>2</sub> O
	x= 0,5	27,5	9,3	1,3	3,9	58,0	93,4	AlF <sub>0,48</sub> O <sub>1,26</sub> • 2 H <sub>2</sub> O
<i>am</i> -Al(OH) <sub>3</sub>	x= 0,25 HCOOH	-	-	3,1	4,6	-	98,05	-

Auch wurde in den Summenformeln jeweils nur der Gesamtwasseranteil angegeben; es wurde also explizit nicht zwischen adsorbiertem Wasser und OH-Gruppen differenziert, da eine solche Unterscheidung über die Elementaranalyse nicht möglich ist. Auffällig ist, dass der Gesamtwasseranteil deutlich höher ist, als die theoretisch verfügbare Menge bei Annahme einer vollständig hydroxylierten Struktur (z. B.: AlF<sub>0,24</sub>(OH)<sub>2,76</sub> • 0,72 H<sub>2</sub>O). Das bedeutet, dass erhebliche Mengen an physisorbiertem oder „strukturellem“ Wasser nach Trocknung bei Raumtemperatur in den festen F-Al(OH)<sub>3</sub>-Proben verbleiben. Die Wasseranteile zeigen innerhalb der Proben nur

geringe Abweichungen. Insgesamt nimmt der Anteil von 2,2 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$  für Probe  $x=0,1$  nach 2  $\text{H}_2\text{O}$  in Probe  $x=0,5$  leicht ab, was sich mit dem steigenden Anteil an Fluor in den Proben erklären lässt.

Da die erhöhten Wasseranteile möglicherweise auf eine poröse Makrostruktur der F-dotierten Aluminiumhydroxide hinweisen, wurde durch Stickstoffadsorption die spezifische Oberfläche nach dem Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modell bestimmt.<sup>[92]</sup> Die Adsorptionsisothermen können zusätzlich Aufschluss über die Größe und Form der Poren geben.<sup>[93]</sup> In Abbildung 3-2 sind die Stickstoffadsorptionsisothermen für die  $\text{F-Al(OH)}_3$  mit ihren entsprechenden spezifischen BET-Oberflächen gezeigt. Grundsätzlich lässt sich die Morphologie der Proben anhand dieser Ergebnisse als makro- bis mesoporös beschreiben. Der Durchmesser von Makroporen liegt nach Definition bei über 50 nm und der von Mesoporen bei 2 bis 50 nm.<sup>[93]</sup> Eindeutig mesoporösen Charakter besitzt die Referenzprobe  $x=0$  ( $\text{AlOOH}$ ), deren Isotherme bei hohem relativem Druck stark abgeflacht ist. Durch die Addition von Fluor ändert sich das Adsorptionsverhalten der Proben deutlich. Die Proben  $x=0,1$  und  $x=0,25$  haben eher einen makroporösen Charakter, da die Abflachung bei hohem relativem Druck nur schwach ausgeprägt ist. Die durchschnittliche Porengröße steigt also an. Dieser Trend wird allerdings mit steigender Fluordotierung umgekehrt, was am stärker mesoporösen Charakter der Probe  $x=0,5$  zu erkennen ist. Grundsätzlich nimmt die spezifische Oberfläche mit zunehmendem Fluorgehalt der Proben von 415 nach  $348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ab. Höhere Fluoranteile bewirken also tendenziell eine Verkleinerung der Poren, die auch zu einer verringerten spezifischen Oberfläche führt. Ähnliche Abhängigkeiten wurden bereits für verwandte System ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ,  $x \approx 1,5-3$ ) beobachtet.<sup>[94]</sup> Im Vergleich zum nanokristallinen Böhmit ist die spezifische Oberfläche von Probe  $x=0,1$  um etwa  $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhöht. Dieser Einfluss kann durch die fehlende Fernordnung des  $\text{F-Al(OH)}_3$  erklärt werden.

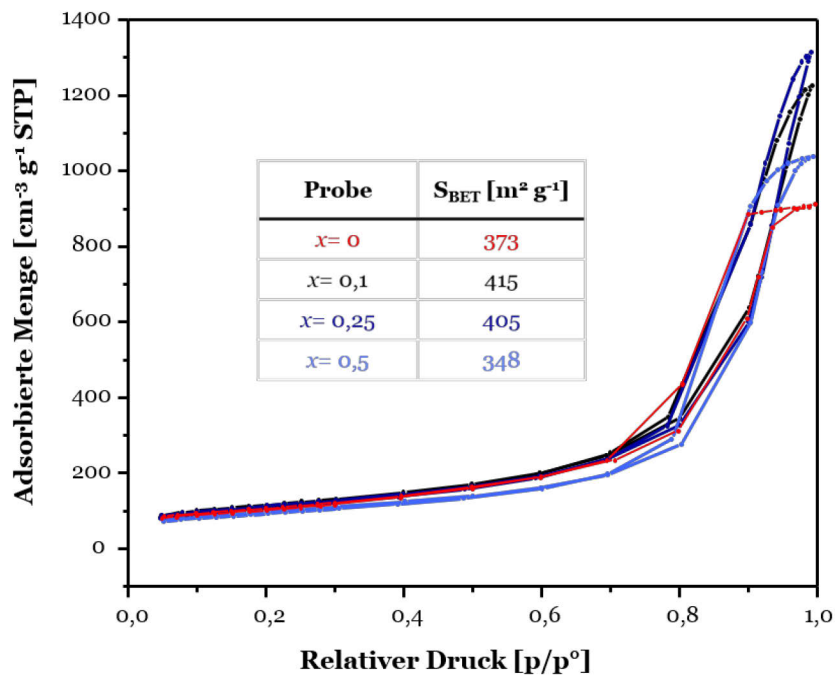


Abbildung 3-2: Adsorptionsisothermen und spezifische Oberfläche nach dem BET Modell ( $S_{\text{BET}}$ ) der jeweiligen Fluor-dotierten Aluminiumhydroxide und von  $\text{AlOOH}$  ( $x=0$ , rot). Zur besseren optischen Unterscheidung sind die Ergebnisse für Probe  $x=0,1$  schwarz, für  $x=0,25$  dunkelblau und  $x=0,5$  hellblau.

Mit einem bildgebenden Verfahren wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lassen sich zusätzliche Aussagen über die Morphologie der Proben treffen. Außerdem besteht die Möglichkeit Partikelgrößen und Homogenität der Proben zu beurteilen. Für die Untersuchung am TEM wurden die Proben  $x=0,25$  und  $x=0,5$  ausgewählt (Abbildung 3-3). Beide Proben zeigen eine starke Aggregation der Primärpartikel, die große Sekundärstrukturen von über 1-2  $\mu\text{m}$  Durchmesser aufbauen. Die sphärischen Primärpartikel zeigen hingegen deutlich kleinere Durchmesser im Bereich von etwa 10 nm und sind somit als nanopartikulär anzusehen. Signifikante Unterschiede zwischen beiden Proben lassen sich nicht beobachten.

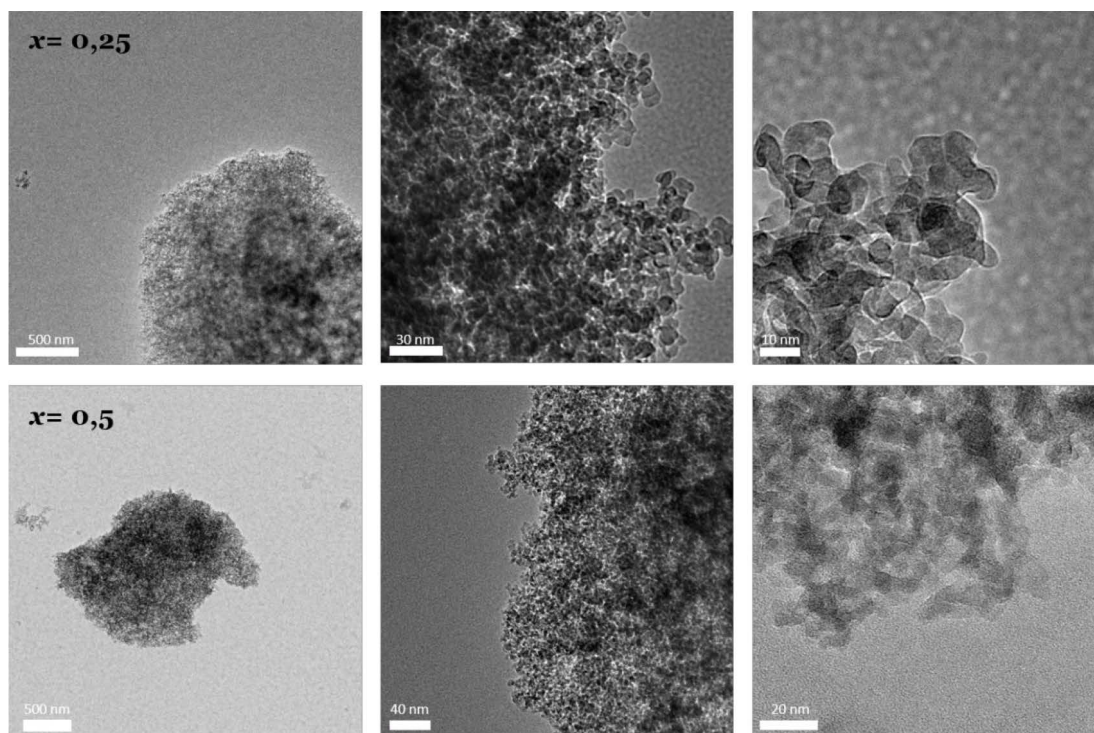


Abbildung 3-3: TEM Aufnahmen von  $F\text{-Al(OH)}_3$ ,  $x = 0,25$  (obere Reihe) und  $x = 0,5$  (untere Reihe).

Zur strukturellen Charakterisierung liefert in erster Linie die MAS NMR Spektroskopie wertvolle Einblicke, da wie bereits zuvor erwähnt, alle Proben amorph sind. Mit Aluminium, Fluor und Wasserstoff besitzt das System drei NMR-aktive Kerne die zur Aufklärung von lokalen Strukturmerkmalen herangezogen werden können. Durch Synthese bzw. Austausch mit isotonenmarkiertem Wasser ( $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ) konnte ein weiterer aktiver Kern in das System eingebracht und detektiert werden.

Für die amorphen  $F\text{-Al(OH)}_3$ -Phasen wurde jeweils ein  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum aufgezeichnet. In Abbildung 3-4 ist exemplarisch das Spektrum für Probe  $x = 0,25$  gezeigt, einschließlich der Rotationsseitenbanden. Bei etwa 0 ppm erkennt man das intensive Zentralsignal, das zum Tieffeld hin eine weitere Abstufung erahnen lässt. Die Amplitude des Zentralsignals ist im Vergleich zu den Rotationsseitenbanden sehr hoch. Auch ergibt sich keine charakteristische Quadrupolaufspaltung der Rotationsseitenbanden, die auf eine (teil)kristalline Struktur hindeuten könnte. Zur

Analyse der lokalen Struktur ist also vor allem das Zentralsignal des Spektrums von Bedeutung.

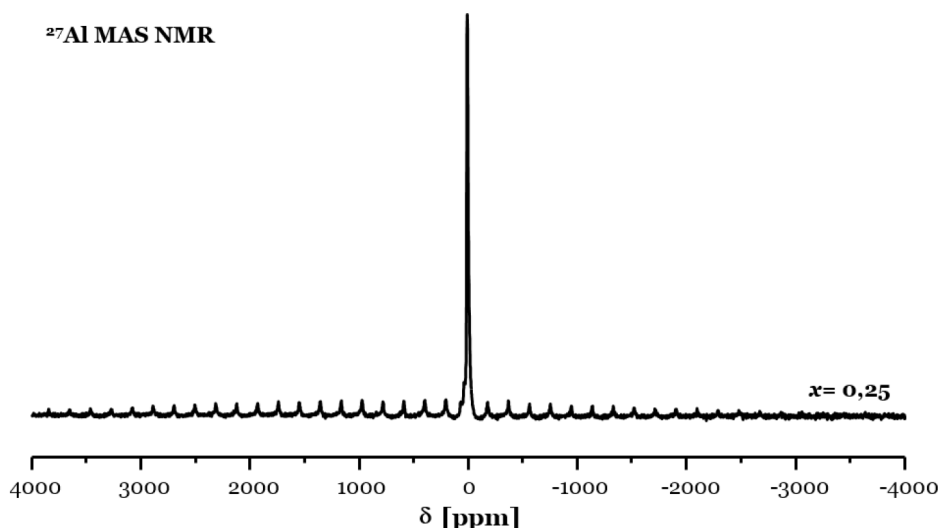


Abbildung 3-4: Vollständiges  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum von Probe  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x= 0,25$ . Der Zentralübergang liegt bei etwa 0 ppm. Die restlichen Signale im Hoch- und Tieffeldbereich des Zentralsignals sind Rotationsseitenbanden.

In Abbildung 3-5 sieht man den vergrößerten Ausschnitt des zentralen Signals der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren für die Proben  $x= 0$  bis  $x= 0,5$  und der Probe  $x= 0,25$   $\text{HCOOH}$ . Es wird deutlich, dass in allen Proben drei verschiedene Signalgruppen vorhanden sind. Da die Proben amorph sind, kann auf lokaler Ebene nicht von komplett symmetrischen Koordinationsumgebungen ausgegangen werden. Es liegt lokal also eine Vielzahl von geometrisch leicht unterschiedlichen Umgebungen vor. Entsprechend zeigen die Signale eine deutliche Verbreiterung und fallen asymmetrisch zum höheren Feld ab. Das intensivste Signal liegt in Probe  $x= 0,5$  mit seinem Maximum bei etwa 3 ppm vor und ist mit seiner chemischen Verschiebung charakteristisch für sechsfach koordinierte Aluminium Spezies.<sup>[29,31]</sup> Im Vergleich zu den reinen Aluminiumhydroxiden ist das Maximum allerdings leicht zum höheren Feld verschoben (7 ppm  $\rightarrow$  3 ppm). Diese Verschiebung lässt sich durch den partiellen Austausch von OH-Gruppen durch verbrückendes Fluorid erklären.<sup>[95]</sup> Anhand der Trendanalyse zur chemischen Verschiebung für gemischte Al-O-F Systeme spricht

eine chemische Verschiebung von etwa 3 ppm für eine gemittelte Koordinationsumgebung von  $[\text{AlFO}_5]$ .<sup>[95]</sup> Damit entspricht sie exakt der theoretischen Zusammensetzung von Probe  $x=0,5$ .

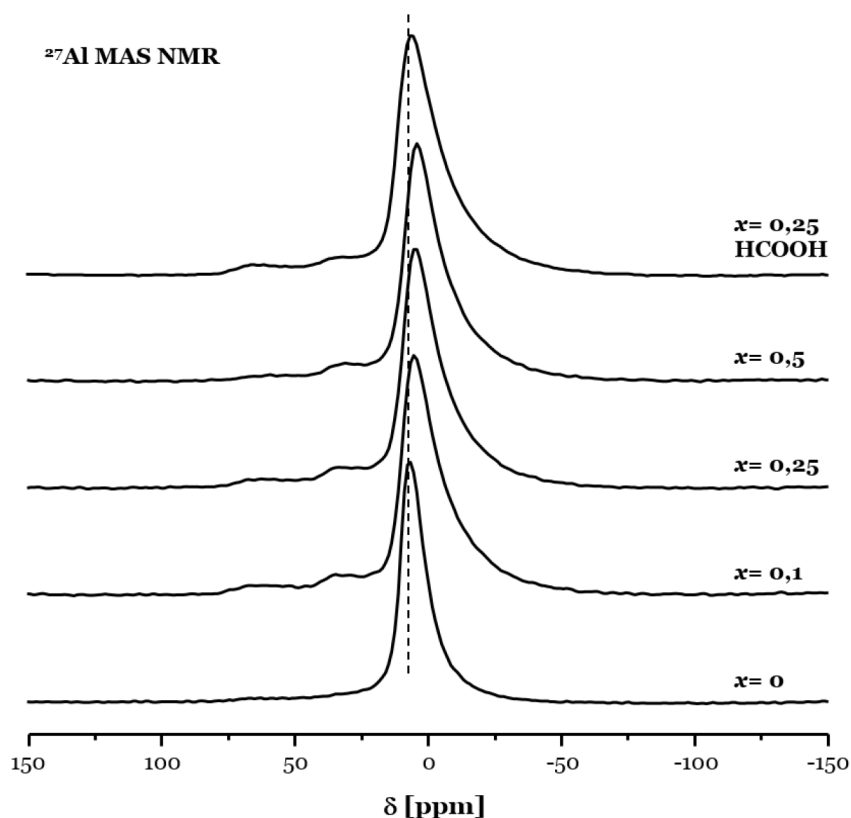


Abbildung 3-5: Zentraler Übergang der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der Proben  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ ,  $x=0,1$  bis  $x=0,5$ . Die gestrichelte Linie durch das Intensitätsmaximum dient der optischen Unterstützung.

Im Vergleich dazu sind die Signalmaxima für Probe  $x=0,1$  und  $x=0,25$  entsprechend leicht ins tiefere Feld verschoben. Dies deutet auf einen geringeren durchschnittlichen Fluoridanteil in der Koordinationsumgebung hin  $[\text{AlF}_{0,1}\text{O}_{6,5}]$  und ist in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Verbindungen. Neben den sechsfach koordinierten Spezies, sind in allen Proben zwei weitere Signalgruppen sichtbar. Diese zeigen allerdings deutlich geringere Intensität. Das Signal bei etwa 35 ppm ist charakteristisch für fünffach koordinierte und das Signal bei etwa 65 ppm für vierfach koordinierte Al-Spezies.<sup>[28,30,96]</sup> Während stabile, vierfach koordinierte Al-Sites aus Übergangsaluminiumoxiden bekannt sind,<sup>[51]</sup> ist pentakoordiniertes Aluminium

häufig nur in amorphen Aluminium(hydr)oxiden vorhanden.<sup>[29,46]</sup> Außerdem werden pentakoordinierte Al-Spezies vereinzelt auch in ausgeheizten Übergangsaluminiumoxiden beobachtet.<sup>[62,97]</sup> Durch ihre koordinativ nicht gesättigte Umgebung werden sie auch als CUS bezeichnet und verantwortlich für die katalytische Aktivität solcher Proben gemacht. Auch wenn insgesamt der Anteil der unterkoordinierten Spezies in den Proben gering ist, verdeutlicht ihre Präsenz, dass das vorliegende System strukturell gestört ist.

Zusätzlichen Aufschluss über die lokale Struktur gibt die Untersuchung des weiteren NMR aktiven Kerns  $^{19}\text{F}$ . Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der F-dotierten Aluminiumhydroxide sind in Abbildung 3-6 gezeigt. Die Spektren zeigen ein Hauptsignal mit maximaler Intensität bei einer chemischen Verschiebung zwischen -140 und -150 ppm, das durch die amorphe Natur der Proben ebenfalls stark verbreitert ist. Zusätzlich kann es zur Superposition verschiedener Spezies kommen.

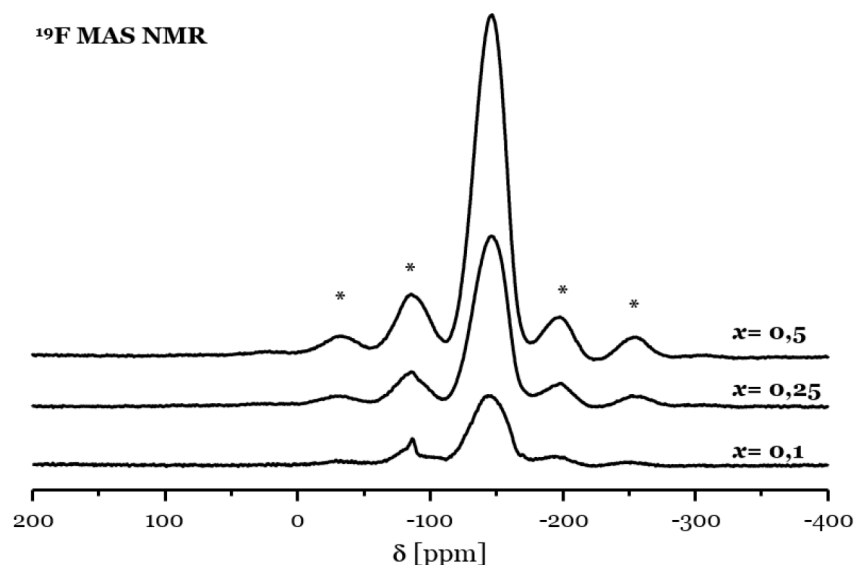


Abbildung 3-6:  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x = 0,1$  bis  $x = 0,5$ . Die mit \* gezeichneten Signale sind Rotationsseitenbanden.

So sind entsprechend der Stöchiometrie und der Ergebnisse der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Koordinationsumgebungen von  $[\text{AlF}_1\text{O}_{3-5}]$  und  $[\text{AlF}_2\text{O}_{2-4}]$  denkbar. Daher ist es nicht möglich genaue Aussagen über einzelne Spezies zu treffen. Vielmehr werden wieder



nur Signalgruppen diskutiert. Die durchschnittliche Koordinationsumgebung liegt laut der Trendanalyse zur chemischen Verschiebung für sechsfach koordinierte Al-Spezies bei etwa  $[\text{AlF}_{1-2}\text{O}_{5-4}]$ .<sup>[98]</sup> Auch sieht man deutlich, dass zwischen den Proben  $x=0,1$  und  $x=0,5$  die Intensität des Signals ansteigt. Dies spiegelt die ebenfalls steigende Dotierung wider und belegt den zunehmenden Austausch von OH-Gruppen durch Fluorid.

Das dritte, direkt koordinierende und somit strukturgebende Element der F-dotierten Aluminiumhydroxide ist Sauerstoff. Anders als  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$ , die beide im Prinzip die ausschließlich vorkommenden Nuklide des Elements sind, besitzt  $^{17}\text{O}$ , der NMR aktive Kern des Sauerstoffs, nur etwa 0,05 % natürliche Häufigkeit.<sup>[99]</sup> Somit sind aussagekräftige Spektren mit akzeptablem Signal-Rausch Verhältnis eigentlich nur durch gezielte Anreicherung zugänglich. Durch die geringe natürliche Häufigkeit ist eine Anreicherung in der Probe meist sehr aufwändig und teuer. Dieser Fakt erklärt auch, warum nur wenige Arbeiten zur Untersuchung von  $^{17}\text{O}$  im Kontext von Aluminium(hydr)oxiden vorliegen.<sup>[100]</sup> Walter und Oldfield veröffentlichten 1989 die erste systematische  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Untersuchung von Aluminiumhydroxiden und -oxiden und konnten eine Reihe von spektroskopischen Parametern für klassische  $[\text{AlO}(\text{H})]$  Spezies bestimmen.<sup>[99]</sup> Die Verbindungen, ihre komplementären Al- und O-Spezies sowie die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 3-2 gezeigt.

Zur Untersuchung wurde die Synthese, im Prinzip so wie sie oben beschrieben ist, mit zwanzigprozentig angereichertem  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  durchgeführt. Wie  $^{27}\text{Al}$  hat  $^{17}\text{O}$  ebenfalls einen Kernspin  $I=5/2$  und ist somit auch ein Quadrupolkern. Für die NMR Messungen wurde exemplarisch nur Probe F- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $x=0,25$  ausgewählt und hergestellt, da zu erwartende Unterschiede innerhalb der Proben tendenziell gering ausfallen. Zur Charakterisierung wurden zwei unterschiedliche Messmethoden angewendet. Eine quasi direkte Anregung erfolgte über die Verwendung eines „echo MAS“ Programms zur Abbildung aller Spezies in der Probe. Zusätzlich dazu wurde ein  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP MAS NMR Spektrum aufgenommen, um selektiv Spezies aufzuzeigen, die über OH-Einheiten verknüpft sind.<sup>[102]</sup>

Tabelle 3-2: Aluminiumverbindungen und ihre entsprechend auftretenden Al- und O-Koordinationssphären, sowie die Werte für die isotrope chemische Verschiebung ( $\delta_{\text{iso}}$ ) und die quadrupolare Kopplungskonstante ( $C_Q$ ) der O-Spezies.<sup>[99][101]</sup>

Al-Verbindung	Al-Koordination	O-Koordination	$\delta_{\text{iso}}$ [ppm]	$C_Q$ [MHz]
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	[Al(OH) <sub>6</sub> ]	[OHAL <sub>2</sub> ]	40	5
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	[AlO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[OHAL <sub>2</sub> ]	40	6
		[OAl <sub>4</sub> ]	70	1,2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	[AlO <sub>6</sub> ]	[OAl <sub>4</sub> ]	75	2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[AlO <sub>6</sub> ]	[OAl <sub>4</sub> ]	73	2
	[AlO <sub>4</sub> ]	[OAl <sub>3</sub> ]	79	4
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	[OH <sub>2</sub> Al]	22	-

In Abbildung 3-7 sind die Ergebnisse der <sup>17</sup>O MAS NMR Spektroskopie gezeigt. Im echo MAS Spektrum ist ein stark verbreitertes Signal im Bereich von etwa -100 bis 90 ppm zu sehen, das zwischen 50 und 90 ppm eine eindeutige Signalschulter zeigt. Nach Walter und Oldfield lässt dies auf die Anwesenheit von mindestens zwei verschiedenen Signalgruppen schließen.<sup>[99]</sup> Die isotrope chemische Verschiebung bei rund 40 ppm ist charakteristisch für dreifach koordinierte [OHAL<sub>2</sub>] Spezies, die aufgrund ihrer geringen Symmetrie sehr hohe quadrupolare Kupplungskonstanten ( $C_Q$ ) aufweisen und entsprechend starke Signalverbreiterung zeigen. Diese Spezies ist erwartungsgemäß auch gut im <sup>1</sup>H-<sup>17</sup>O CP Spektrum sichtbar. Nach theoretischer Betrachtung und so wie es die Strukturformel AlF<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub> suggeriert, sollte diese Spezies in der Probe ausschließlich auftreten. Allerdings wird im Vergleich mit dem <sup>1</sup>H-<sup>17</sup>O CP Spektrum deutlich, dass eine weitere Spezies vorliegt, die eine isotrope chemische Verschiebung zwischen 70 und 80 ppm hat. Vom Wert der chemischen Verschiebung her kommen mit [OAl<sub>4</sub>] und [OAl<sub>3</sub>] zwei verschiedene Koordinationsumgebungen in Betracht. Die komplementäre Spezies zu [OAl<sub>4</sub>] ist [AlO<sub>6</sub>] und tritt in oxidischen Systemen wie Korund,  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder teilweise oxidischen Verbindungen wie Böhmit auf. Hingegen kommt die dreifach koordinierte,

oxidische Spezies  $[\text{OAl}_3]$  nur in Verbindungen vor, die  $[\text{AlO}_4]$  und  $[\text{AlO}_5]$  Koordinationsumgebungen aufweisen. Da nach der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR alle drei Al-Spezies in der Probe vorliegen, ist die Anwesenheit von beiden Spezies plausibel. Eine genaue Simulation des Spektrums ist aufgrund des schlechten Signal-Rausch Verhältnisses, der nicht regulären Basislinie und der gewählten echo MAS Methode, die nicht zwingend quantitativ ist, nicht möglich. Zusätzlich stellt die dünne Datenlage für spektroskopische Parameter dieser Spezies ein Problem dar. Dies gilt insbesondere für  $[\text{OAl}_3]$  Spezies, die bisher nur in einer vorigen Arbeit beschrieben worden sind.<sup>[99]</sup> Grundsätzlich weist die Anwesenheit von  $[\text{OAl}_4]$  und  $[\text{OAl}_3]$  aber darauf hin, dass das amorphe F-Al(OH)<sub>3</sub> keine reguläre, vollständig hydroxylierte „Struktur“ wie vergleichbares kristallines Aluminium(tri)hydroxid aufweist. Man kann also davon ausgehen, dass ein gewisser Anteil an Spezies über Al-O-Al Einheiten verknüpft ist. Entsprechend sollte die Summenformel der Verbindungen wie in Tabelle 3-1 angegeben werden (z.B.:  $\text{AlF}_{0,5}\text{O}_{1,25} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), da weder der Anteil der OH-Gruppen noch der (physisorbierte) Wasseranteil genau quantifiziert werden kann.

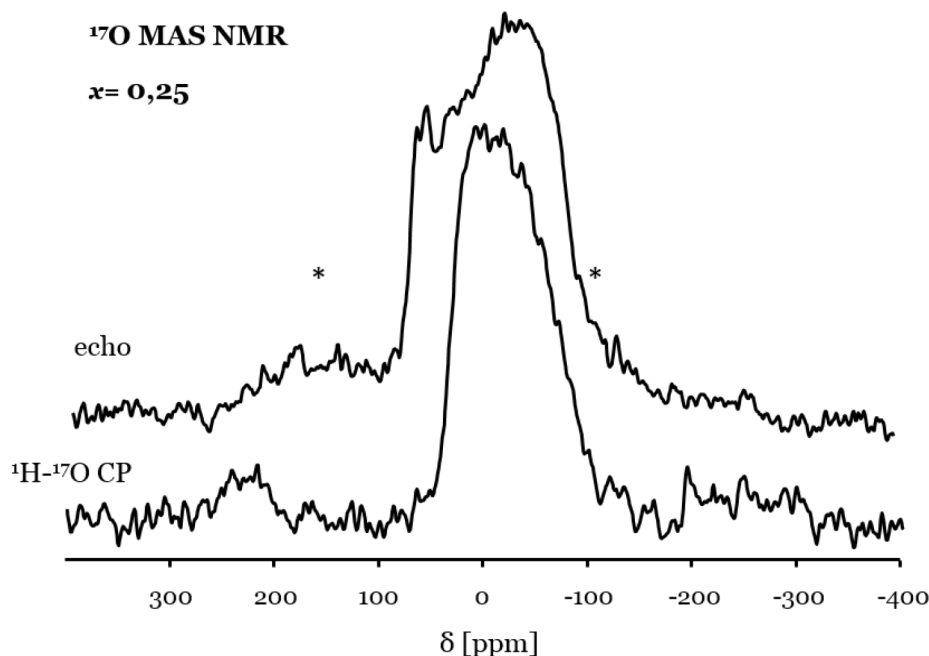


Abbildung 3-7:  $^{17}\text{O}$  echo MAS und  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP MAS NMR Spektren der Probe  $x = 0,25$ . An den mit \* gekennzeichneten Positionen treten im echo Spektrum Rotationsseitenbanden auf.

---

Um einen möglichen Einfluss auf spektroskopische Parameter durch die Dotierung mit Fluorid zu beurteilen, wurde zusätzlich eine dritte Referenzprobe untersucht. Hierbei handelt es sich um kristallines Aluminiumhydroxidfluorid ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ), für welches umfassende spektroskopische Daten zur Verfügung stehen. Allerdings wurden auch für dieses System bis heute keine  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Spektren veröffentlicht. Zur Untersuchung wurde kristallines  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$  nach einer zuvor veröffentlichten Methode hergestellt.<sup>[98]</sup> Als einzige Abweichung zu der beschriebenen Synthese, wurde hier die Hydrolyse durch  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  angereichertes Wasser vorgenommen, so dass das Produkt  $^{17}\text{O}$  NMR aktive Kerne innerhalb der Struktur besitzt. Zum Vergleich sind auch hier zwei verschiedene Spektren aufgenommen worden. Einmal das echo MAS NMR Spektrum, das einer „single pulse“ Anregung entspricht und in dem theoretisch alle verfügbaren Sites sichtbar sein sollten und ein  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Spektrum, das selektiv für  $^{17}\text{O}$  Kerne in der unmittelbaren Koordinationsumgebung von Protonen ist. Im echo MAS Spektrum sieht man zwei voneinander getrennte Signale. Dabei liegt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 60 ppm und ein zweites Signal, das wesentlich breiter ist, liegt zwischen 40 ppm und -100 ppm. Die Form des zweiten Signals deutet auf eine Quadrupolaufspaltung der Spezies hin. Der Bereich der chemischen Verschiebung des Signals rechtfertigt die Zuordnung zu  $[\text{OHAl}_2]$  Spezies. Dieses Signal ist komplementär zur vorherrschenden  $[\text{Al}(\text{OH}/\text{F})_6]$  Koordinationsumgebung in der Pyrochlor Struktur (vgl. Tabelle 3-2). Durch die trigonale Koordination am O-Atom kommt es, infolge der Abweichung von idealer Symmetrie, zu einer Quadrupolwechselwirkung. Das Zustandekommen dieses Signals ist also eindeutig erklärbar. Anders verhält es sich mit dem Signal bei 60 ppm, in dem es nicht zu einer quadrupolaren Aufspaltung kommt. Daraus lässt sich schließen, dass die Signalgruppe einer nicht verzerrten, tetraedrischen Koordinationseinheit entspringt. Vom Verschiebungsbereich läge es etwa im Bereich der zuvor beobachteten  $[\text{OAl}_4]$  Koordination. Allerdings ist die Interpretation dieses Signals aus chemischer Sicht nicht sinnvoll, da entsprechende Polyedereinheiten nicht in der Pyrochlorstruktur erwartet werden. Einziger plausibler Erklärungsgrund wäre die gleichzeitige Synthese einer geringeren Menge eines kristallinen Aluminiumoxids bei

der gewählten Darstellungsmethode. Diese wurde im Röntgendiffraktogramm allerdings nicht beobachtet (hier nicht gezeigt). Im entsprechenden  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP MAS NMR Spektrum der Pyrochlor Probe ist nur das breite Signal der  $[\text{OHAl}_2]$  Spezies sichtbar. Aufgrund des Ausbleibens von störenden Hintergrundsignalen, ist hier die Quadrupolaufspaltung noch einmal deutlicher erkennbar. Die angeführte Diskussion wird durch dieses Spektrum bestätigt.

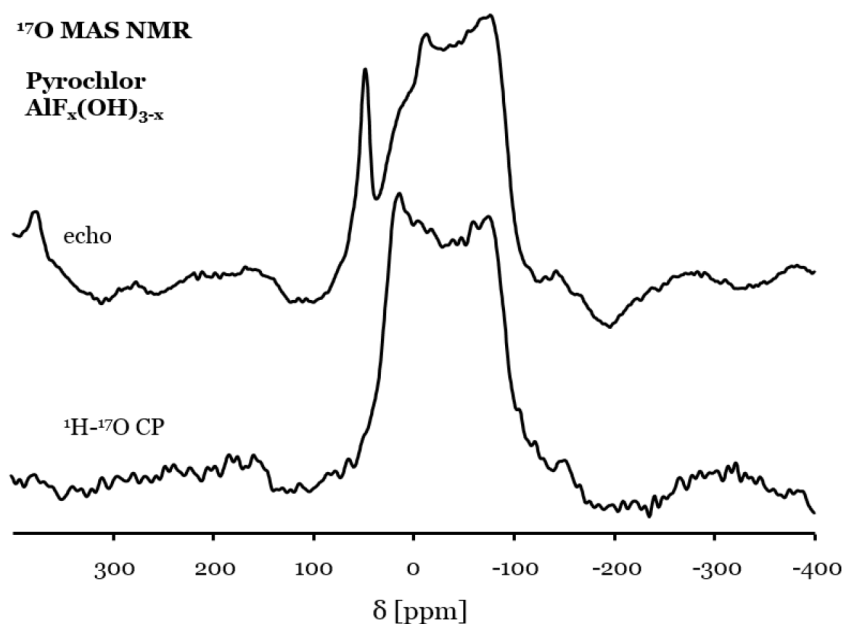


Abbildung 3-8:  $^{17}\text{O}$  echo MAS und  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP MAS NMR Spektren des kristallinen Aluminiumhydroxidfluorids (Pyrochlor).

Zusätzlich wurden für die  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ -Proben  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren aufgenommen. Da die Spektren untereinander nur sehr geringfügige Unterschiede zeigen, wird hier wieder nur exemplarisch die Probe  $x=0,25$  gezeigt und diskutiert. Im Spektrum in Abbildung 3-9 sieht man deutlich zwei Signale mit Maxima bei etwa 0,5 ppm und 4,5 ppm, sowie ein überlagertes Signal bei 3,2 ppm. Das Signal bei 0,5 ppm lässt sich Protonen einer Hydroxylgruppe zuordnen, die an zwei Al-Kationen koordiniert sind.<sup>[64]</sup>

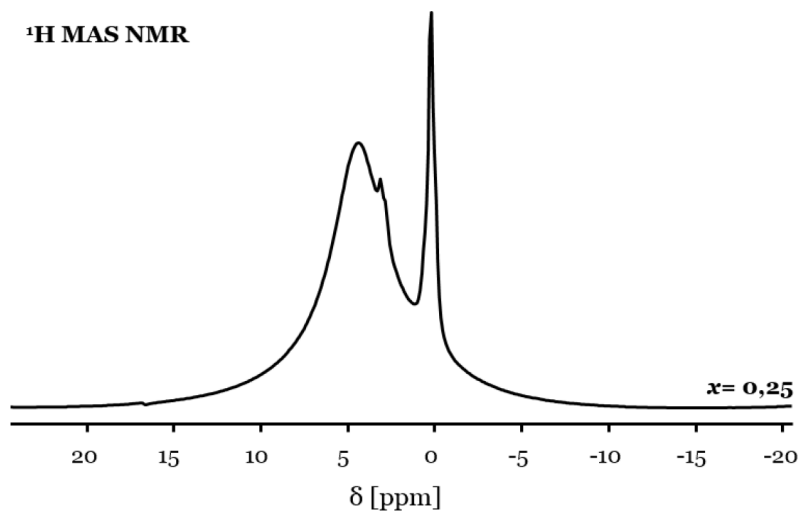


Abbildung 3-9:  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektrum von  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x = 0,25$ .

Dieses Signal sollte vorwiegend im F-dotierten  $\text{Al(OH)}_3$  vorliegen und seine Anwesenheit ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der  $^{17}\text{O}$  MAS NMR. Das zweite dominante Signal hat das Intensitätsmaximum bei 4,5 ppm und ist charakteristisch für Protonen in molekularem Wasser.<sup>[103]</sup> Die starke Verbreiterung des Signals lässt auf intermolekulare Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen schließen, was darauf hindeutet, dass ein Großteil des gemessenen Signals aus an der Oberfläche adsorbiertem Wasser stammt. Allerdings ist auch denkbar, dass gewisse Anteile von  $\text{H}_2\text{O}$ , analog zum Kristallwasser in der Pyrochlorstruktur, strukturell im Feststoff verbleiben.<sup>[98]</sup>

### 3.3. Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der fluordotierten Aluminiumhydroxide zeigt im Vergleich zu den kristallinen  $\text{Al(OH)}_3$  Verbindungen deutliche Unterschiede. Wie im vorigen Kapitel besprochen, ist es für die amorphen Verbindungen nur möglich den Gesamtwassergehalt anzugeben, da eine quantitative Unterteilung zwischen  $\text{Al-OH}$ ,  $\text{Al-(H}_2\text{O)}$  und adsorbierten Wassereinheiten über spektroskopische Methoden nicht möglich ist. Eine solche Quantifizierung könnte theoretisch durch die Thermoanalyse vorgenommen werden, da adsorbiertes Wasser bei geringeren Temperaturen

desorbieren sollte, wohingegen die Al-OH-Gruppen in kristallinen Verbindungen bis über 300 °C stabil bleiben.<sup>[19]</sup> Das thermische Verhalten von Böhmit ist beispielsweise sehr gut untersucht.<sup>[31,32,35,104]</sup> In der Thermogravimetrie kann man zwei charakteristische Bereiche identifizieren, in denen der größte Masseverlust zu beobachten ist (Abbildung 3-10). Bis maximal 200 °C verliert die Probe überwiegend adsorbiertes Wasser und zwischen 350 °C und maximal 450 °C kommt es zur Dehydroxylierung. Dadurch ergibt sich in der Thermogravimetrie ein charakteristisches, zweistufiges Profil über das die jeweiligen Anteile quantitativ bestimmt werden können. Die Ausprägung dieser Stufen hängt allerdings auch stark von der makroskopischen Beschaffenheit der Böhmitprobe ab. Je geringer Kristallinität und Partikelgröße, desto größer ist die Menge an adsorbiertem Wasser und desto geringer können die Temperaturen sein, in denen die Dehydroxylierung beginnt.<sup>[31]</sup> In der hier synthetisierten Probe erkennt man zwar angedeutet die charakteristischen Stufen, jedoch sind diese nicht sehr deutlich ausgeprägt (schwarze Linie, Abbildung 3-10). Zudem ist der prozentuale Masseverlust bis 200 °C mit 20 % sehr groß, es sind also große Mengen H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur an der Probe adsorbiert. Im weiteren Dehydroxylierungsschritt verliert die Probe dann noch einmal etwa 14 % der Ausgangsmasse. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Elementaranalyse.

In den F-dotierten Aluminiumhydroxiden wird dieser charakteristische, zweistufige Masseverlust nicht beobachtet. Die Dehydratisierung der Proben verläuft ohne merkliche Strukturierung durchgehend und der Masseverlust bei 300 °C liegt bei 37 % für Probe  $x=0,25$  bzw. bei 33 % für Probe  $x=0,5$ . Damit sind die Proben oberhalb dieser Temperatur weitgehend dehydratisiert und verlieren bis 600 °C nur noch 4 % ( $x=0,25$ ) bzw. 3 % ( $x=0,5$ ) der Ausgangsmasse. Durch das Fehlen der Stufe im TG-Profil lässt sich die Entwässerung nicht eindeutig der Desorption von H<sub>2</sub>O bzw. der Dehydroxylierung zuordnen. Bemerkenswerterweise sind die Proben bei 300 °C zum größten Teil bereits entwässert. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die Dehydroxylierung bei deutlich geringeren Temperaturen als in den kristallinen Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen abläuft. Laut differentieller Thermoanalyse (DTA) kommt es bei

etwa 760 °C zur Kristallisation einer Phase, die der Temperatur nach  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> zuzuordnen ist.<sup>[105]</sup> Im weiteren Verlauf kommt es zu einem weiteren Masseverlust, der ab etwa 900 °C deutlich wird und für Probe  $x=0,5$  deutlich stärker verläuft. Es ist davon auszugehen, dass dieser Masseverlust durch die Sublimation von AlF<sub>3</sub> zustande kommt.<sup>[72,103]</sup>

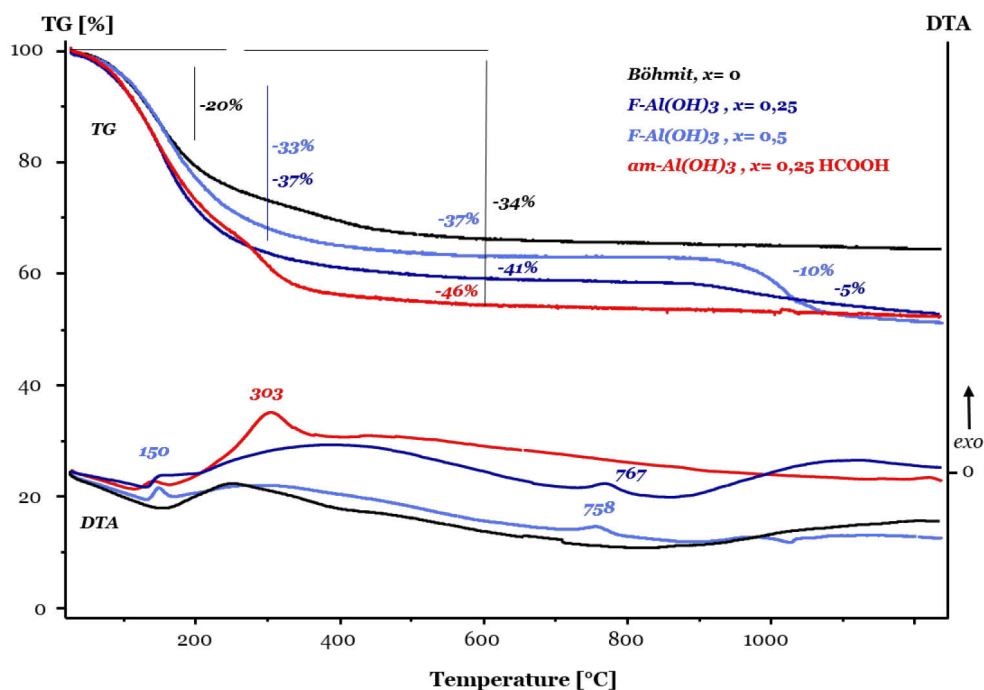


Abbildung 3-10: Thermoanalyse der untersuchten Proben. Die oberen Kurven zeigen das Ergebnis für die Thermogravimetrie (TG) und die unteren Kurven das Ergebnis der differentiellen Thermoanalyse (DTA). Die Farben entsprechen den in der Legende dargestellten Proben. Die eingezeichneten Zahlen weisen im Falle der TG auf den prozentualen Masseverlust hin und im Falle der DTA auf die Temperatur des jeweiligen Signalmaximums.

Die verlorenen Massen stimmen gut mit der ursprünglichen Masse an Fluorid in den Proben überein. Es kommt also unter den gegebenen Bedingungen nicht zur Pyrohydrolyse von Aluminiumfluoridphasen, wie etwa in den kristallinen Aluminiumhydroxidfluoriden.<sup>[105]</sup> Vergleicht man nun das thermische Verhalten des amorphen Aluminiumhydroxids, erkennt man zwar einen gestuften Massenverlust bis 400 °C, dieser wird jedoch ab etwa 300 °C durch die thermische Zersetzung von HCOOH zu CO<sub>2</sub> hervorgerufen. Dies wird auch durch den stark exothermen



Ausschlag in diesem Temperaturbereich deutlich. Dadurch hat die Probe bei 600 °C schon 46 % seiner Ausgangsmasse verloren und sollte von seiner Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsprechen. Die Entwässerung verläuft also im Wesentlichen wie in den amorphen  $\text{F-Al(OH)}_3$ -Phasen. Lediglich das durch die Synthese eingebrachte Anion ( $\text{COO}^-$  vs.  $\text{F}^-$ ), wird thermisch bei deutlich geringeren Temperaturen „entfernt“.

Für die thermische Analyse wurden zusätzlich die Gesamtwasseranteile bei 80 °C und 150 °C mittels Elementaranalyse für Probe  $x=0,25$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 gezeigt. Der Gesamtwasseranteil der Probe bei 80 °C liegt bei nur noch 1,2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  und sinkt bis 150 °C auf nur noch 0,5 mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol  $\text{F-Al(OH)}_3$ . Vergleicht man die Werte mit dem theoretischen Wert für die vollständig hydroxylierte Struktur (1,25 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ), erkennt man, dass schon bei 80 °C der Gesamtwasseranteil kleiner ist. Entsprechend muss die  $\text{F-Al(OH)}_3$ -Probe schon bei dieser Temperatur anteilig dehydroxyliert vorliegen. Dies ist ein gravierender Unterschied zu den kristallinen Aluminiumhydroxiden, die wie bereits besprochen, bis über 300 °C thermisch stabile OH-Gruppen besitzen.

*Tabelle 3-3: Ergebnisse der Elementaranalyse von Probe  $x=0,25$ , das bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurde. Die Ergebnisse für O wurden aus den Werten der restlichen Elemente errechnet. Die Summenformel gibt nur den Gesamtwassergehalt der Proben an.*

$\text{F-Al(OH)}_3$	T [°C]	Al [wt %]	F [wt %]	C [wt %]	H [wt %]	O [wt %]	exp. M [g mol <sup>-1</sup> ]	Summenformel
$x=0,25$	RT	27,8	5,1	1,6	4,2	61,3	92,7	$\text{AlF}_{0,24}\text{O}_{1,38} \cdot 2,1 \text{ H}_2\text{O}$
	80	33,8	5,6	1,1	3,8	55,7	76,4	$\text{AlF}_{0,24}\text{O}_{1,38} \cdot 1,2 \text{ H}_2\text{O}$
	150	40,2	6,6	0,8	2,2	50,3	63,5	$\text{AlF}_{0,24}\text{O}_{1,38} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

Um Änderungen der Koordinationsumgebung während des Erhitzens zu beobachten, wurden ausgewählte Proben nach thermischer Behandlung mittels MAS NMR Spektroskopie untersucht. In Abbildung 3-11 sind die Zentralübergänge der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren des Böhmits ( $x=0$ ), der  $\text{F-Al(OH)}_3$  ( $x=0,1$  bis  $x=0,5$ ) und des *am*- $\text{Al(OH)}_3$  ( $x=0,25$   $\text{HCOOH}$ ) nach dem Erhitzen auf 150 °C gezeigt. Während im Böhmit weiterhin nur sechsfach koordiniertes Aluminium sichtbar ist (~5 ppm),

zeigen die amorphen Proben zusätzlich hohe relative Intensitäten für die  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - (~65 ppm) und  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites (~35 ppm). Verglichen mit den Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden (vgl. Abbildung 3-5), ist dieser Anteil deutlich höher. Dies deutet darauf hin, dass in den amorphen Proben durch thermische Behandlung vier- und fünffach koordinierte Aluminium-Sites gebildet werden. Auch lässt sich rein optisch eine leichte Variation der Intensitäten in den unterschiedlichen Proben beobachten. Allerdings sind diese Unterschiede insgesamt nicht sehr stark ausgeprägt, so dass das Verhalten der  $\text{F-Al(OH)}_3$ -Phasen untereinander und im Vergleich zum  $\text{am-Al(OH)}_3$  im Prinzip sehr ähnlich ist.

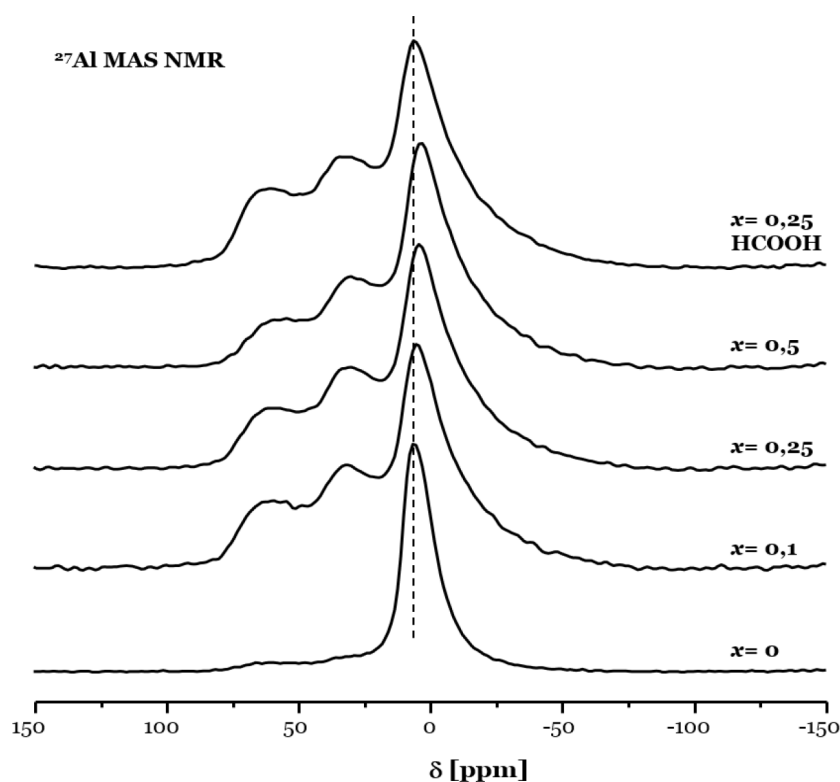


Abbildung 3-11:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR der  $\text{F-Al(OH)}_3$ -Proben nach dem Erhitzen auf 150 °C.

Um die thermische Evolution der unterkoordinierenden Spezies genauer zu untersuchen, wurden für Probe  $x=0,25$  zwischen Raumtemperatur und 500 °C mehrere  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 3-12). Man erkennt sofort, dass die relativen Intensitäten der  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Spezies mit steigender

Ausheiztemperatur zunehmen. Dieser Anstieg ist schon deutlich ab 80 °C wahrnehmbar und verläuft bis 300 °C stark ansteigend. Zwischen 300 °C und 500 °C nehmen die Intensitäten dann in deutlich geringerem Maße zu. Neben dem Anstieg der unterkoordinierenden Spezies kommt es infolge der Temperaturerhöhung auch zu einer deutlichen Verbreiterung der Signalflächen. Dies wird ebenfalls durch die höhere Signalintensität der vier- und fünffach koordinierten Al-Spezies verursacht, da diese Spezies durch ihre geringere Symmetrie gegenüber sechsfach koordinierten Al-Spezies, höhere Quadrupolkonstanten aufweisen.

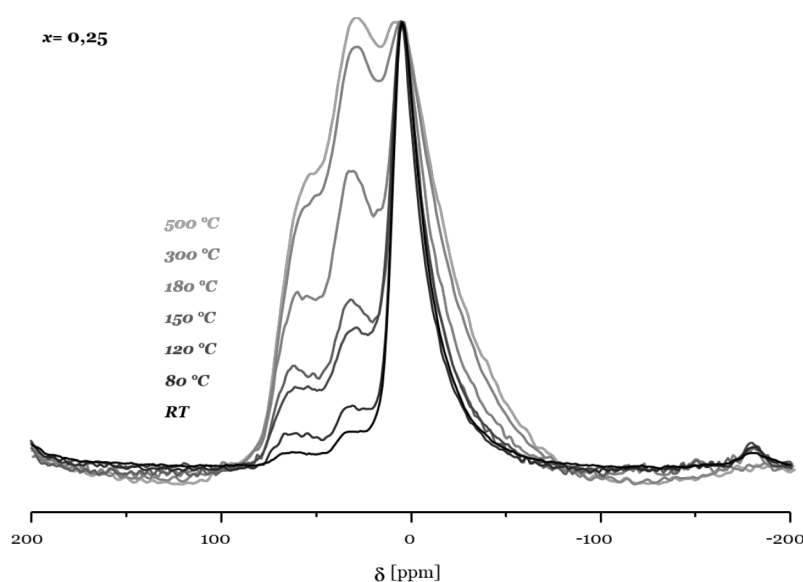


Abbildung 3-12:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR von Probe  $x = 0,25$  zwischen Raumtemperatur und 500 °C. Die Spektren wurden auf die relative Intensität der  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Spezies normiert und sind somit direkt vergleichbar.

Um die relativen Intensitäten der jeweiligen Al-Sites zu quantifizieren wurden sämtliche Spektren mithilfe des „Czjzek-Modells“ simuliert und ausgewertet. Hierfür wurde für jede Spezies ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Al}^{\text{V}}$  und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) jeweils genau ein Signal gefunden. Beispielhaft ist ein typischer Fit in Abbildung 3-13 gezeigt.

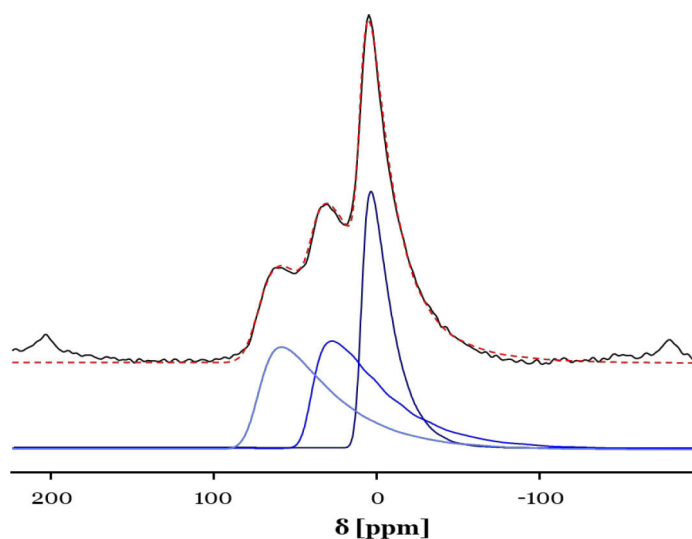


Abbildung 3-13: Gezeigt ist ein typischer Fit mit dem „Czjzek-Modell“. Die schwarze Linie stellt das real gemessene Spektrum dar. Die blauen Linien zeigen die simulierten Signalanteile der jeweiligen Spezies und die rot gestrichelte Linie ergibt sich aus der Summe der Signalanteile und spiegelt somit das simulierte Spektrum wider.

Man erkennt sowohl das gemessene Spektrum, die Anteile der drei Signalflächen und die daraus resultierende Summe bzw. das simulierte Spektrum. Für die Simulation wurden jeweils nur die Beiträge des Zentralübergangs berücksichtigt, da die Anteile der Rotationsseitenbanden nur sehr gering sind und nur mit großen Unsicherheiten simuliert werden können.

Tabelle 3-4: Gezeigt sind die Daten für die chemische Verschiebung und die relative Intensität, die aus der Simulation der Spektren erhalten wurden. Dabei wurden für Abbildung 3-14 alle Werte von Probe  $x=0,25$  berücksichtigt. Die grau unterlegten Daten wurden zusätzlich in Abbildung 3-17 verarbeitet.

Probe	Temp. [°C]	Al <sup>VI</sup>		Al <sup>V</sup>		Al <sup>IV</sup>	
		δ [ppm]	Int. [%]	δ [ppm]	Int. [%]	δ [ppm]	Int. [%]
$x=0,1$	150	11,6	31,7	41,2	30,8	76,2	37,5
$x=0,25$	RT	11,0	76,9	39,5	15,9	73,4	7,4
	80	11,0	60,1	39,5	25,6	74,8	14,3

Probe	Temp. [°C]	Al <sup>VI</sup>		Al <sup>V</sup>		Al <sup>IV</sup>	
		$\delta$ [ppm]	Int. [%]	$\delta$ [ppm]	Int. [%]	$\delta$ [ppm]	Int. [%]
$x=0,25$	120	10,5	44,1	39,9	31,8	74,0	24,0
	150	10,6	35,8	41,4	35,5	74,5	28,8
	180	11,0	26,2	41,2	40,5	72,3	33,3
	300	10,2	16,9	41,6	41,9	73,1	41,2
	500	11,5	18,9	40,6	30,5	72,4	50,6
$x=0,5$	150	10,4	40,4	40,9	39,0	71,3	20,5
$x=0,25$ HCOOH	150	11,7	34,7	41,9	31,1	73,4	34,2

Trägt man für Probe F-Al(OH)<sub>3</sub>,  $x=0,25$  die relativen Intensitäten der Spezies gegen die Temperatur auf, zeigen sich für die drei Spezies unterschiedliche Verläufe (Abbildung 3-14). Die anfänglich zu über 75 % anwesenden sechsfach koordinierten Spezies nehmen bis 300 °C stark ab und haben dann etwa nur noch 15 % Gesamtanteil. Bis 500 °C steigt ihre Intensität dann wieder etwas an. Die Intensität der fünf- und vierfach koordinierten Al-Sites hingegen steigt bis 300 °C gleichmäßig an und erreicht hier jeweils Werte von rund 40 %. Anschließend fällt die Intensität der Al<sup>V</sup>-Sites leicht ab, wohingegen die Al<sup>IV</sup>-Sites weiterhin an Intensität gewinnen. Über den betrachteten Temperaturbereich fällt die durchschnittliche Koordination von CN= 5,7 bei Raumtemperatur auf CN= 4,7 bei 500 °C, wobei ab 300 °C eigentlich kein nennenswerter Rückgang der CN mehr zu beobachten ist. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Thermoanalyse, dann ergibt sich ein eindeutiger Überschneidungsbereich zwischen der Entwässerung der Probe und dem Rückgang der CN (vgl. Abbildung 3-10), die beide hauptsächlich im Temperaturbereich bis 300 °C ablaufen. Durch die elementaranalytischen Untersuchungen ist zusätzlich belegt, dass die Proben in diesem Temperaturbereich anteilig dehydroxylieren (Tabelle 3-3).

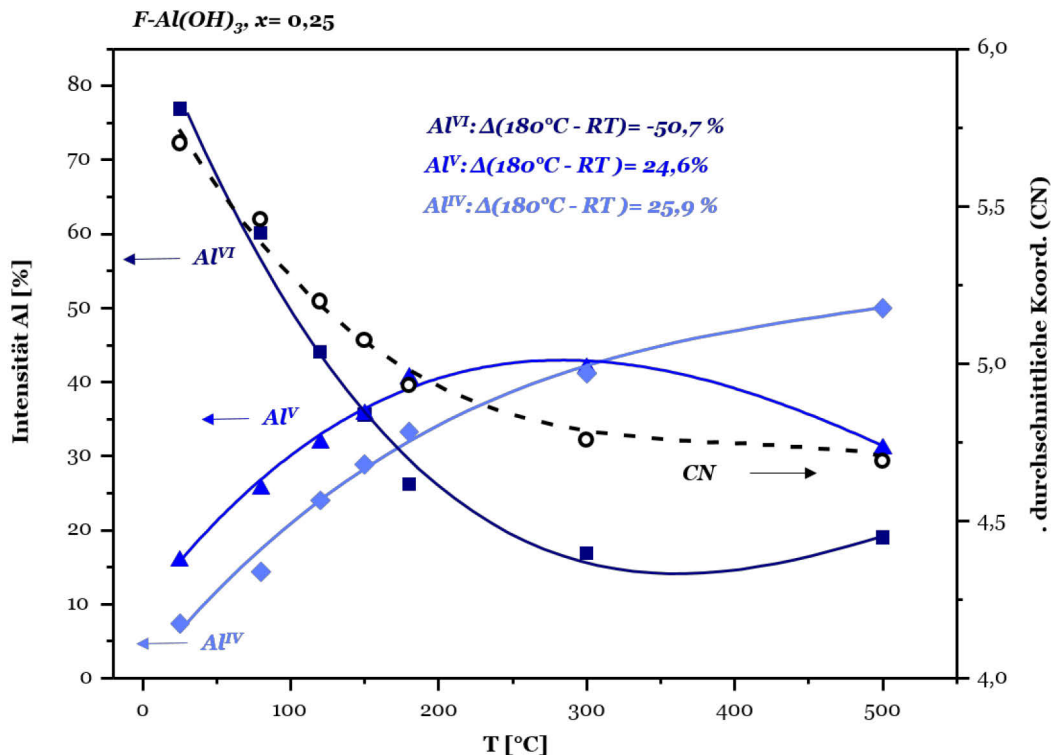


Abbildung 3-14: Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der Ausheiztemperatur in  $F\text{-Al}(\text{OH})_3, x = 0,25$ . Die Darstellung zeigt  $\text{Al}^{\text{VI}}$ - (Dunkelblau),  $\text{Al}^{\text{V}}$ - (Blau) und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Spezies (Hellblau) und die durchschnittliche Koordinationszahl (CN) der Probe.

Der Rückgang der durchschnittlichen Koordination wird also direkt durch die Dehydroxylierung der  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$  Einheiten hervorgerufen. Verfolgt man die Intensitäten der einzelnen Spezies zwischen Raumtemperatur und  $180^\circ\text{C}$ , erkennt man, dass die  $\text{Al}^{\text{VI}}$  koordinierenden Sites in diesem Temperaturbereich um 50 % zurückgegangen sind und die  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites im selben Bereich um jeweils 25 % gestiegen sind (vgl. Abbildung 3-14); es werden also aus zwei  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Einheiten je eine  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und eine  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Einheit gebildet. Berücksichtigt man, dass OH-Gruppen zweifach verbrückend und O-Gruppen drei- bzw. vierfach verbrückende Koordination eingehen, kann man einen schematischen Reaktionsweg der Dehydroxylierung formulieren, der in Abbildung 3-15 dargestellt ist. Demnach wird pro abgegebenem  $\text{H}_2\text{O}$  die durchschnittliche Koordinationszahl ebenfalls um  $\text{CN} = 1$  gesenkt.

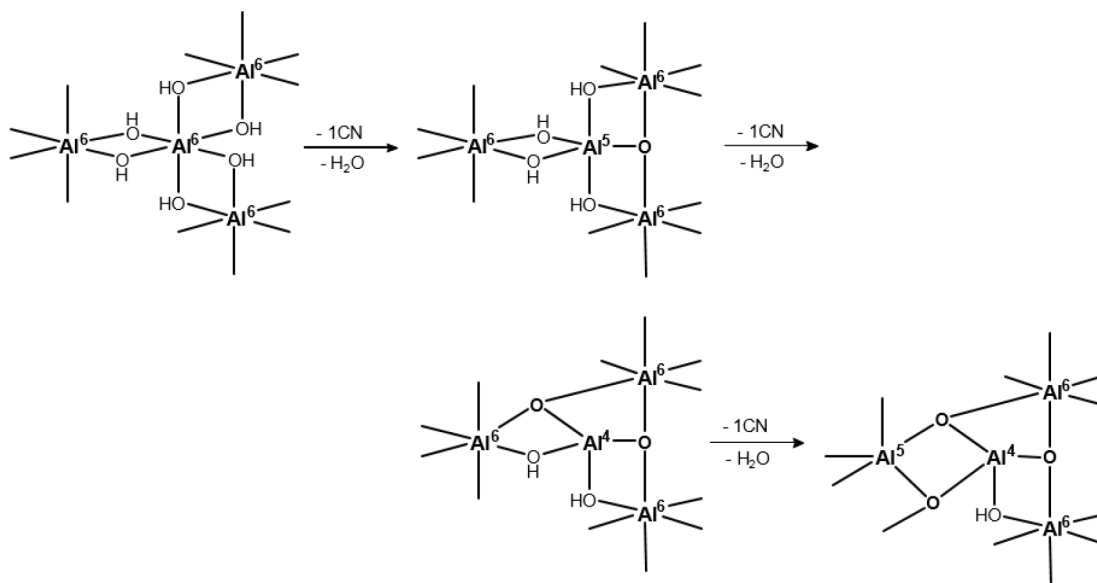


Abbildung 3-15: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Dehydroxylierung, der die Änderung der Koordinationsverhältnisse zwischen Raumtemperatur und 180 °C erklärt.

Zwischen 180 °C und 500 °C verlaufen sowohl die Dehydratisierung (vgl. Abbildung 3-10) als auch der Rückgang der durchschnittlichen Koordinationszahl deutlich langsamer (CN fällt von 4,9 auf 4,7). Die Intensität der Al<sup>VI</sup>-Sites durchläuft bei etwa 300 °C ein Minimum (~15 %) während die Al<sup>V</sup>-Sites ihre maximale Intensität mit rund 42 % erreichen und danach wieder etwas zurückgehen. Die Steigung der vierfach koordinierenden Spezies hingegen geht weiter und erreicht bei 500 °C etwa 50 % Intensität. Um zu überprüfen, ob sich in diesem Bereich auch der Mechanismus der Dehydroxylierung ändert, wurden die relativen Intensitäten der drei Spezies gegen die durchschnittliche Koordinationszahl aufgetragen (Abbildung 3-16). Die Abbildung zeigt die Intensitäten der Spezies, die durch die Simulation der Spektren gewonnen wurden (blaue Datenpunkte) und den totalen Wassergehalt der Probe bei der entsprechenden Temperatur (rote Datenpunkte). Die eingezeichneten Linien zeigen den theoretischen Verlauf der Intensitäten und des Wassergehalts, gültig für den in Abbildung 3-15 formulierten Reaktionsweg. Zur Verringerung der Komplexität wurde für den vorgeschlagenen Reaktionsweg die Anwesenheit von Al-F allerdings nicht berücksichtigt. Er bildet also genau genommen die Dehydroxylierung eines amorphen Al(OH)<sub>3</sub> ab, dass bei Raumtemperatur entsprechend der Summenformel vollständig

---

hydroxyliert vorliegt. Dem Reaktionsweg nach wird pro abgespaltetem Wassermolekül die Koordinationszahl um  $\Delta CN = 1$  verringert. Bei vollständiger Dehydroxylierung hat das System dann 1,5 H<sub>2</sub>O verloren und die CN liegt dann genau bei 4,5. Bei linearem Verlauf sollten nur noch zu je 50 % vier- und fünffach koordinierte Spezies vorliegen. Um das Prinzip der Elektroneutralität zu gewährleisten, wären alle Oxidationen dreifach koordiniert. Da hier die Dehydratisierung des F-Al(OH)<sub>3</sub> mit  $x = 0,25$  Fluoridanteil untersucht wurde, sollten natürlich geringfügige Abweichungen zu beobachten sein. Allerdings weist der Verlauf der Intensitäten interessanterweise nur sehr geringe Abweichung zum postulierten Reaktionsweg bis 300 °C bzw. einer durchschnittlichen Koordinationszahl von CN = 4,75 auf (vergleiche Abbildung). Einzig die Intensität der Al<sup>V</sup>-Spezies etwas höher als beim theoretischen Verlauf ist. Dies ist ein Hinweis auf die leicht veränderte Zusammensetzung der Probe durch die Fluordotierung.

Die einzige gravierendere Abweichung zum formulierten Reaktionsweg der Dehydroxylierung tritt bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C auf. Hier werden neue Al<sup>VI</sup>-Sites gebildet und der Anteil an Al<sup>V</sup>-Sites verringert sich deutlich. Plausibel ist, dass durch deutlich höhere Temperaturen die Diffusion der Ionen erleichtert wird und lokale Fehlstellen innerhalb der Proben ausgeglichen werden. Entsprechend der Koordination in den Übergangsaluminiumoxiden sind Al<sup>VI</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Sites in oxidischen Systemen scheinbar die thermodynamisch stabileren Einheiten. Ein vergleichbares Verhalten wurde in vorangegangenen Untersuchungen gefunden.<sup>[43]</sup> Betrachtet man den Verlauf des Gesamtwassergehalts der Proben, kann man erkennen, dass eindeutig ein Zusammenhang zur durchschnittlichen Koordinationszahl der Probe besteht. Die Abweichung des Totalwassergehalts bei Raumtemperatur und 80 °C erklären sich durch zusätzliches, physisorbiertes Wasser, dass auch vorher durch die Elementaranalyse bestätigt wurde. Dieses ist allerdings spätestens ab 150 °C vollständig aus der Probe entfernt.



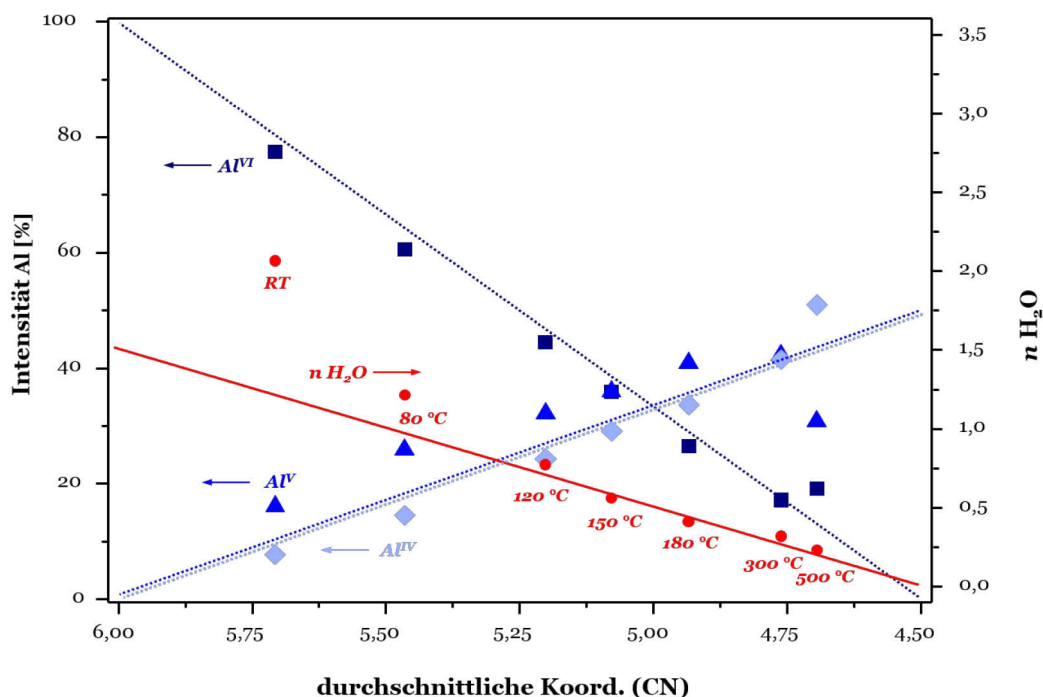


Abbildung 3-16: Intensitäten der Al-Spezies aufgetragen gegen die durchschnittliche Koordination des Systems. Die blauen, gestrichelten Linien zeigen den linearen Verlauf der Koordinationsänderungen, wenn am  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nach dem in Abbildung 3-15 aufgestellten Reaktionsweg dehydroxyliert. Die rote Linie spiegelt den entsprechenden Rückgang des Gesamtwassergehalts des am  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wider. Die Datenpunkte geben die tatsächlichen Intensitäten im  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$  an.

Zusätzlich zu Probe  $x=0,25$  wurden auch die beiden anderen F-dotierten Aluminiumhydroxide ( $x=0,1$  und  $x=0,5$ ) erhitzt und mittels  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektroskopie untersucht. Bei  $150\text{ °C}$  kann man in den NMR Spektren deutliche Unterschiede feststellen. Um diese zu quantifizieren wurden auch hier Simulationen mittels des Czjzek-Modells durchgeführt. Trägt man die Intensität jeder Spezies gegen den Fluorgehalt der Proben auf, zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit (Abbildung 3-17). Demnach steigt die Intensität von  $\text{Al}^{\text{VI}}$ - und  $\text{Al}^{\text{V}}$ - koordinierten Spezies mit steigendem Fluorgehalt der Probe an, während die  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites bei erhöhtem Fluorgehalt deutlich abnehmen. Die durchschnittliche Koordinationszahl erhöht sich ebenfalls leicht von  $\text{CN}=4,95$  für  $x=0,1$  auf  $5,2$  in Probe  $x=0,5$ .

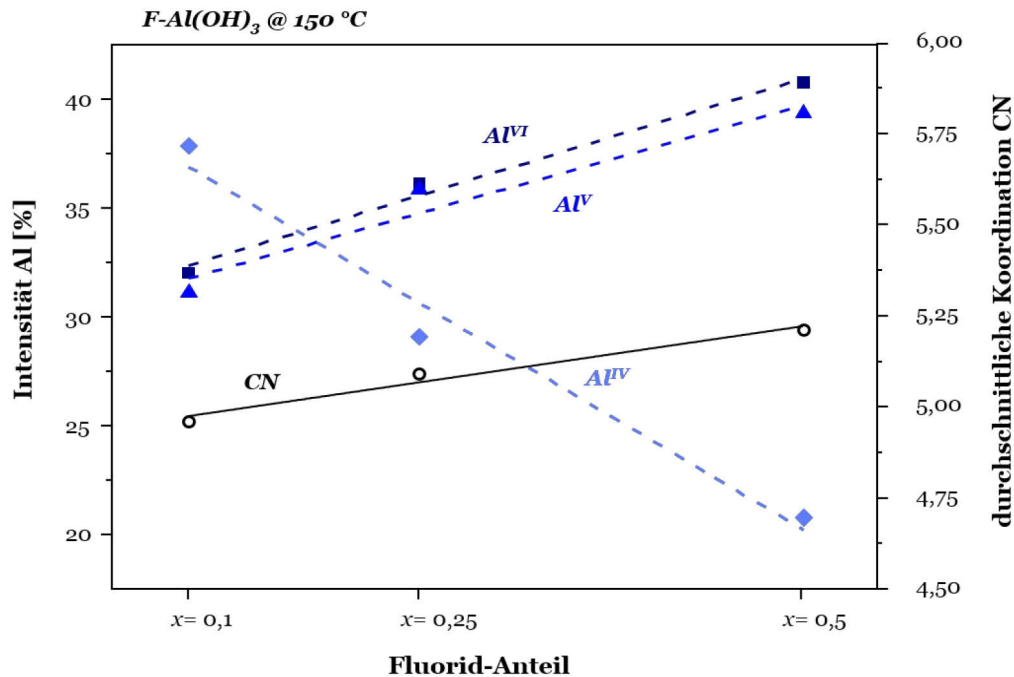


Abbildung 3-17: Relative Intensitäten der drei Spezies (blaue Datenpunkte) und die durchschnittliche Koordinationszahl (CN, schwarze Datenpunkte) in Abhängigkeit vom Fluorid-Anteil der Proben nach Ausheizen auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Linien ergeben sich aus dem linearen Fit der zusammengehörigen Datenpunkte.

Für die Diskussion dieser Ergebnisse sollte berücksichtigt werden, dass bei einem Fluoridgehalt von  $x = 0,1$  statistisch nur jede fünfte Al-Koordinationseinheit ein verbrückendes Fluorid in der Koordinationssphäre besitzt, während bei  $x = 0,25$  durchschnittlich schon jedes zweite und bei  $x = 0,5$  dann schließlich jede Al-Koordinationseinheit ein verbrückendes Fluorid enthält. Demnach ist die Bildung von  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Spezies bei der Dehydroxylierung der Proben erschwert, wenn diese eine Al-F Bindung in der Koordinationssphäre besitzen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass sowohl kristalline als auch amorphe Aluminiumfluoride, ausschließlich sechsfach koordinierte Einheiten aufweisen.<sup>[5,106–108]</sup> Eine Bildung von  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites wird scheinbar ausschließlich über die Dehydroxylierung von Al-OH Einheiten erreicht. Da aber die Untersuchung des Mechanismus der Dehydroxylierung gezeigt hat, dass Wasseranteil und durchschnittliche Koordinationszahl miteinander verknüpft sind, muss der verringerte Anteil an  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Spezies über einen höheren Anteil an  $\text{Al}^{\text{V}}$ -

Sites kompensiert werden. Genau dieser Fall kann bei der Entwässerung der Probe  $x=0,25$  beobachtet werden, wo es im Vergleich zum idealisierten  $am\text{-Al}(\text{OH})_3$  zu einer leichten Erhöhung der  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites kommt (vgl. Abbildung 3-16).

Zur weiteren Untersuchung wurden ebenfalls  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von ausgeheizten Proben aufgezeichnet. In Abbildung 3-18 ist für jede Dotierungsstufe jeweils das Spektrum nach Erhitzen auf  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  gezeigt. Zum visuellen Vergleich sind außerdem die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der entsprechenden Proben bei Raumtemperatur gezeigt. Diese wurden bereits in Kapitel 3.2.2 besprochen. Wie bei der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR erkennt man auch hier sofort, dass das Ausheizen der Probe schon bei relativ moderaten Temperaturen zu einer drastischen strukturellen Änderung führt. Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur getrockneten Proben, sind nach thermischer Behandlung bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , eindeutig zwei separierte Signalgruppen zu beobachten. Dabei treten die Maxima dieser Signale bei anderen chemischen Verschiebungen auf. Das Signal im tieferen Feld hat das Maximum bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{iso}} = -130$  bis  $-140$  ppm. Auffällig ist dabei, dass es mit steigendem Gesamtfluoridgehalt der Probe, relativ zum Nachbarsignal höhere Intensität zeigt. Der chemischen Verschiebung nach kann das Signal  $[\text{AlF}_i\text{O}_{3-5}]$  Spezies zugeordnet werden.<sup>[98]</sup> Diese wurden auch schon bei Raumtemperatur beobachtet, allerdings ist das Maximum des Signals jeweils etwas ins tiefere Feld verschoben ( $\sim 10$  ppm). Diese Verschiebung kann durch die fortgeschrittene Dehydratisierung der Probe verursacht worden sein. In Anbetracht der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Ergebnisse ist denkbar, dass ein erheblicher Anteil der Fluoridanionen an Al-Spezies mit kleinerer Koordinationszahl als sechs gebunden ist, was ebenfalls eine Tieffeldverschiebung erklären würde.<sup>[95]</sup> Das Signal bei höherem Feld zeigt die maximale Intensität bei einer Verschiebung von etwa  $\delta_{\text{iso}} = -180$  ppm. Entsprechend der Trendanalyse der chemischen Verschiebung für gemischte  $\text{AlFOH}$ -Systeme treten in diesem Bereich nicht mehr verbrückende  $\text{Al-F-Al}$  Spezies auf. Vielmehr werden in diesem Bereich der chemischen Verschiebung in erster Linie terminale  $\text{Al-F}$  Spezies beobachtet.<sup>[73,109,110]</sup> Das Auftreten dieser Spezies ist durch die tiefgreifenden strukturellen Änderungen, die durch die Dehydroxylierung verursacht werden, durchaus plausibel.

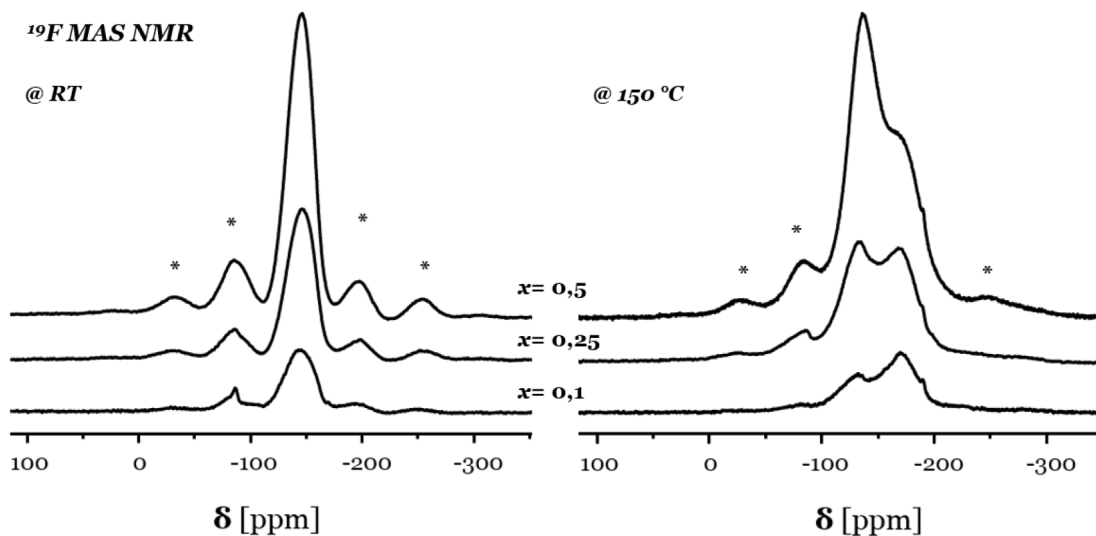


Abbildung 3-18:  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$  bei Raumtemperatur (links) und nach dem Ausheizen auf 150 °C (rechts).

Um diese Aussage zu verifizieren, wurde zusätzlich ein rotorsynchronisiertes spin echo MAS NMR Experiment durchgeführt. Darüber ist es möglich, das Spin-Spin Relaxationsverhalten verschiedener Spezies aufzulösen. Die Ergebnisse dieses Experiments sind für Probe  $x = 0,25$  in Abbildung 3-19 gezeigt. Das aufgezeichnete Spektrum ohne zusätzliche dipolare Entwicklungszeit ( $L_0 = 0$ ) entspricht im Wesentlichen dem direkt angeregten Signal und zeigt entsprechend die gleichen Intensitätsverhältnisse wie das Spektrum für  $x = 0,25$  bei 150 °C in Abbildung 3-18. Bereits nach fünf Rotorperioden vor der Echo-Detektion verändern sich die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale eindeutig und das Signal für die mutmaßlich terminalen Al-F Sites zeigt eine höhere Intensität. Nach 30 Rotorperioden ist das Signal der verbrückenden Spezies im Tieffeld komplett verschwunden und demnach ausrelaxiert, während immer noch ein kleines Signal für die Hochfeldspezies aufgezeichnet wird. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass es sich bei dem Hochfeldsignal um strukturell stärker isolierte, sprich terminale Fluoridanionen handelt.

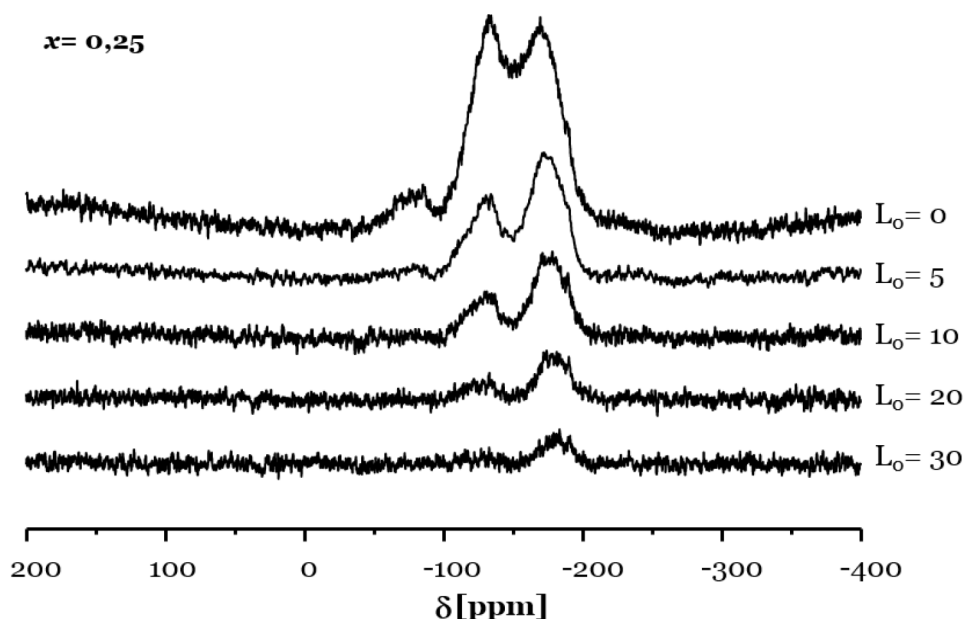


Abbildung 3-19: Rotorsynchronisiertes  $^{19}\text{F}$  spin echo MAS NMR von  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x=0,25$  nach dem Ausheizen auf  $150^\circ\text{C}$ .  $L_0$  beschreibt die Zahl der Rotorperioden vor der Echo-Detektion (dipolare Entwicklungszeiten von 0, 0,25, 0,5, 1 und 1,5 ms, von oben nach unten).

Zur weiteren Verifizierung der vorangegangenen Ergebnisse wurde ein  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Experiment durchgeführt. Darüber ist grundsätzlich ein Nachweis möglich, ob Al-F Bindungen in verschiedenen Spezies oder nur in sechsfach koordinierenden Einheiten vorkommen. Durch Anregung von  $^{19}\text{F}$  und Transfer auf  $^{27}\text{Al}$  Kerne, werden in diesem Experiment nur solche Aluminiumkerne detektiert, die in unmittelbarer Nähe zu  $^{19}\text{F}$  Kernen liegen, also eine Bindung mit Fluorid eingehen. Mit Probe  $x=0,25$ , ausgeheizt bei  $180^\circ\text{C}$ , wurde eine Probe gewählt, die bereits hohe relative Intensitäten an  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites besitzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3-20 gezeigt. In der Abbildung sieht man oben das reguläre, direkt angeregte  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum. Man erkennt eindeutig die drei aufgelösten Signale für  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -,  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - Sites. Im unteren Bereich ist das entsprechende  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  MAS NMR abgebildet, das ein erheblich schlechteres Signal-Rausch Verhältnis aufweist. Trotzdem ist eindeutig sichtbar, dass in diesem Spektrum ebenfalls alle drei Signalgruppen repräsentiert sind. Dadurch wird bestätigt, dass in allen Spezies anteilig mit Fluoridanionen substituierte Koordinationsumgebungen existieren. Da das Signal-

Rausch Verhältnis des CP Spektrums nicht gut ist, lassen sich die relativen Intensitäten dieser Einheiten allerdings nicht mit den Intensitäten im direkt gemessenen Spektrum vergleichen. Quantitative Aussagen sind mit CP MAS Experimenten grundsätzlich nicht möglich.

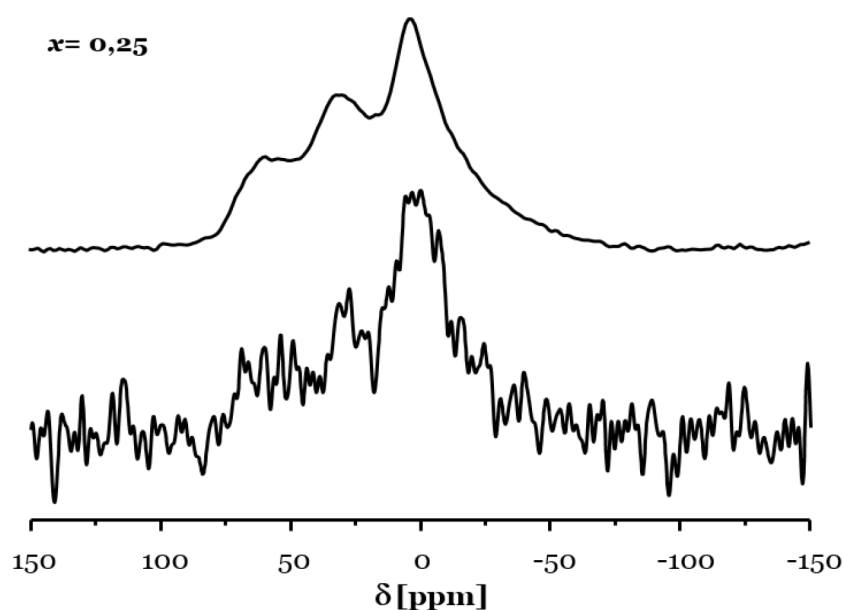


Abbildung 3-20:  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektrum (unten) und das zugehörige direkt angeregte  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum (oben). Die Probe ist  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x = 0,25$ , das bei 180 °C ausgeheizt wurde.

Zusätzliche  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Spektren von Probe  $x = 0,25$  wurden ebenfalls aufgenommen. Dabei wurde jeweils ein echo MAS NMR Spektrum und ein  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Spektrum von angereicherten Proben, die bei 150 °C und 300 °C ausgeheizt wurden, aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 3-21 gezeigt. Allerdings wurde im  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Spektrum bei 300 °C praktisch kein Signal mehr aufgezeichnet, weshalb das Spektrum nicht abgebildet ist. Bei 150 °C sind im echo MAS Spektrum mindestens zwei Signalgruppen sichtbar. Diese beiden Gruppen wurden auch im entsprechenden Spektrum der Probe bei Raumtemperatur beobachtet (vgl. Abbildung 3-7 oben). Allerdings haben sich die Intensitätsverhältnisse deutlich verändert. Während bei Raumtemperatur das Signal für  $[\text{OHA}l_2]$  Spezies deutlich intensiver ist, ist bei 150 °C das Signal für die oxidische  $[\text{OAl}_x]$  Koordination intensiver. Durch die

stark fortgeschrittene Dehydroxylierung bei 150 °C ist diese Intensitätsverschiebung zu erwarten. Entsprechend des formulierten Reaktionswegs, der mit einer deutlichen Erniedrigung der CN einhergeht, müsste die überwiegende Oxidkoordination bei drei liegen, um nicht gegen das Elektroneutralitätsprinzip zu verstoßen. Daher wird angenommen, dass es sich beim aufgenommenen Signal um  $[\text{OAl}_3]$  Spezies handelt. Eine Simulation des Spektrums ist nicht möglich. Die Gründe dafür wurden bereits im vorangegangenen Kapitel besprochen.

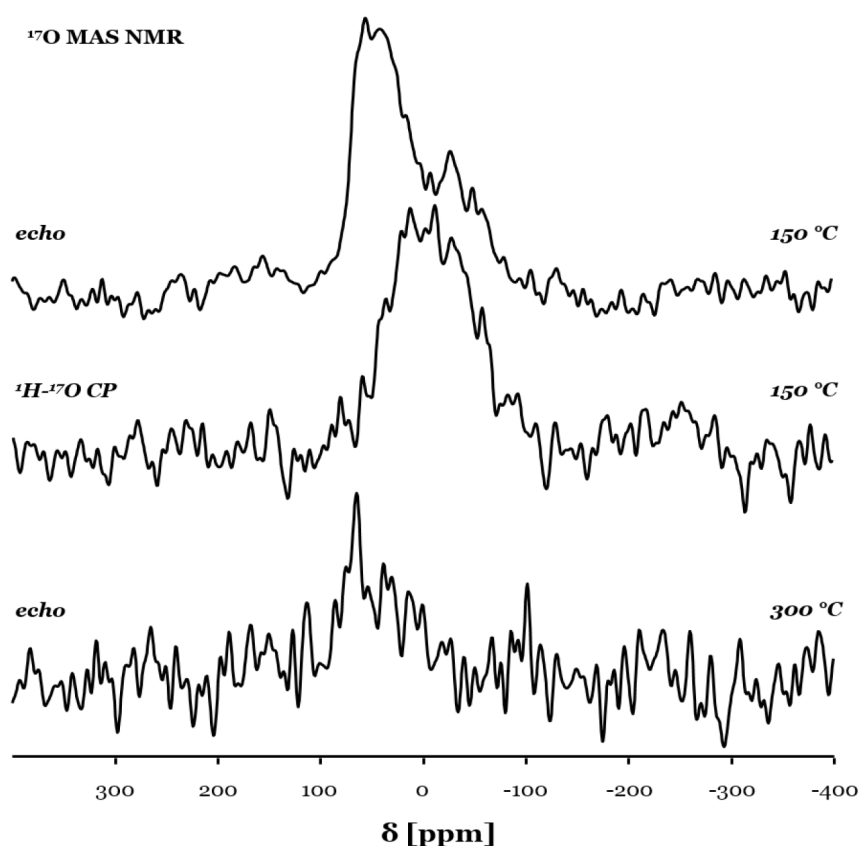


Abbildung 3-21: Verschiedene  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Spektren. Ganz oben ist echo Spektrum der Probe  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ ,  $x = 0,25$  bei 150 °C gezeigt. In der Mitte ist das entsprechende  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Spektrum derselben Probe gezeigt. Unten ist das echo Spektrum der gleichen Probe gezeigt, nachdem sie bei 300 °C ausgeheizt wurde.

Betrachtet man das  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Spektrum der Probe (Abbildung 3-21, Mitte), erkennt man sofort, dass die oxidischen Spezies durch diese Methode nicht erfasst werden und nur noch  $[\text{OH}_2\text{Al}]$  Sites aufgenommen werden. Dies bestätigt nochmals die

---

vorgenommene Zuordnung der Signalgruppen. Beim Erhitzen auf 300 °C geht ein Großteil der Protonen durch Dehydroxylierung verloren. Die Probe hat hier bereits über 90 % des Gesamtwasseranteils verloren. Da nur mit 20 %  $^{17}\text{O}$  Wasser angereichert wurde, also statistisch maximal jeder fünfte O-Kern NMR aktiv ist, kann davon ausgegangen werden, dass nur noch sehr wenige Protonen in unmittelbarer Nähe zu  $^{17}\text{O}$  Kernen in der Probe vorliegen. Deshalb lässt sich kein Signal im  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  Spektrum aufzeichnen. Auch im echo MAS NMR Spektrum ist kaum noch ein Signal zu detektieren, da sich durch die Entwässerung auch die  $^{17}\text{O}$  Konzentration in der Probe verringert. Das Signal liegt allerdings wiederum bei einer chemischen Verschiebung von rund 70-80 ppm und ist oxidischen  $[\text{OAl}_3]$  Spezies zuzuordnen.

### **3.4. Wechselwirkung mit Wasser**

In diesem Kapitel wird das Verhalten der F-dotierten Aluminiumhydroxide gegenüber Wasser besprochen. Allerdings wurden die Proben dabei nicht im klassischen Sinne mit (flüssigem) Wasser in Kontakt gebracht, sondern es wurde die Wechselwirkung der Proben mit verdunsteten Wassermolekülen betrachtet, die Bestandteil der Luft sind. Eine direkte Reaktion von ausgeheizten bzw. kalzinierten Proben „mit Luftfeuchtigkeit“ hat natürlich in der praktischen Handhabung weitreichende Konsequenzen. Wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, sind die F- $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phasen nanopartikuläre Stoffe, deren Eigenschaften wesentlich durch Oberflächeneffekte bestimmt werden. So haben die nicht ausgeheizten Proben erhebliche Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  an der Oberfläche adsorbiert, was beispielsweise eine eindeutige Bestimmung der Summenformel des Grundzustands verhindert.

Dass es sich bei der „Reaktion mit Luftfeuchtigkeit“ tatsächlich um eine Wechselwirkung mit verdunsteten  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen handelt, zeigt ein einfacher Versuch. Eine F- $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Probe ( $x=0,25$ ) wurde bei 300 °C ausgeheizt und dann in zwei Atmosphären mit jeweils unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit gebracht (70 % vs 38 %, die Werte beziehen sich immer auf eine Raumtemperatur von etwa 23 °C). Dann wurde für beide Atmosphären die Gewichtszunahme der Probe innerhalb



der ersten 100 Minuten bestimmt. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 3-22 gezeigt.

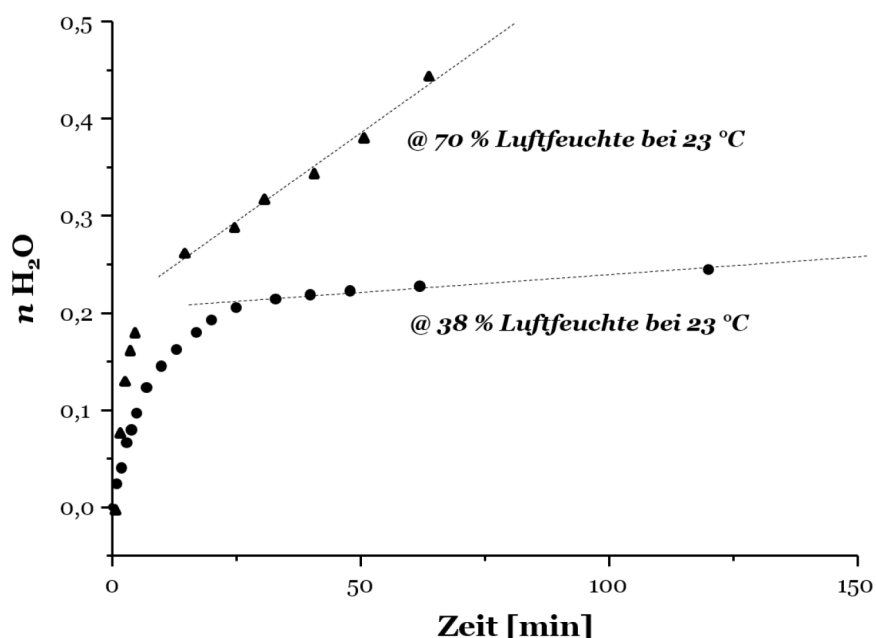


Abbildung 3-22: Stoffmenge  $\text{H}_2\text{O}$ , die in Abhängigkeit von der Zeit an der Probe adsorbiert wird. Der Vorgang ist gezeigt für den Verlauf bei 38 % (runde Punkte) und 70 % (Dreiecke) Luftfeuchtigkeit bei jeweils 23 °C.

Für die Auswertung wurde die Gewichtszunahme der Probe in Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}$  umgerechnet. Ohne die Prozesse auf molekularer Ebene auflösen zu können, wird sofort ersichtlich, dass die Gewichtszunahme maßgeblich durch den Wasseranteil in der Luft bestimmt wird. Auffällig ist dabei, dass in den ersten 10- 15 Minuten die Gewichtszunahme in beiden Proben sehr groß ist. Die komplett ausgeheizte Oberfläche ist frei von adsorbierten Molekülen und wird dann bei Luftkontakt zügig mit  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen besetzt. Ob es sich dabei um Physi- oder Chemisorption handelt, ist in diesem Experiment nicht zu klären; beide Adsorptionsformen sind plausibel. Die Proben nehmen in diesem Zeitraum etwa 0,15- 0,2 äq.  $\text{H}_2\text{O}$  auf, was immerhin rund 10 % des ursprünglichen Gesamtwassergehalts der Probe ausmacht. Im weiteren zeitlichen Verlauf hängt die Gewichtszunahme dann deutlich stärker von der Luftfeuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre ab. In der Probe, die bei 38 %

Luftfeuchtigkeit lagert, steigt die Masse an adsorbierten Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$  nach 120 min nur noch auf 0,24  $\text{H}_2\text{O}$  an, während in der Probe bei 70 % Luftfeuchte nach 60 min bereits 0,45 äq.  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbiert wurden.

Um das längerfristige Verhalten der Probe an Luft zu studieren, wurden gesättigte Lösungen verschiedener Salze hergestellt. In einem geschlossenen System stellen sich dann über den Lösungen je nach Salz definierte Luftfeuchtigkeiten ein, in denen die ausgeheizten Proben ( $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x=0,25$  @  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) für gewisse Zeiträume gelagert wurden. Anschließend wurden die Proben mittels  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 3-23 gezeigt.

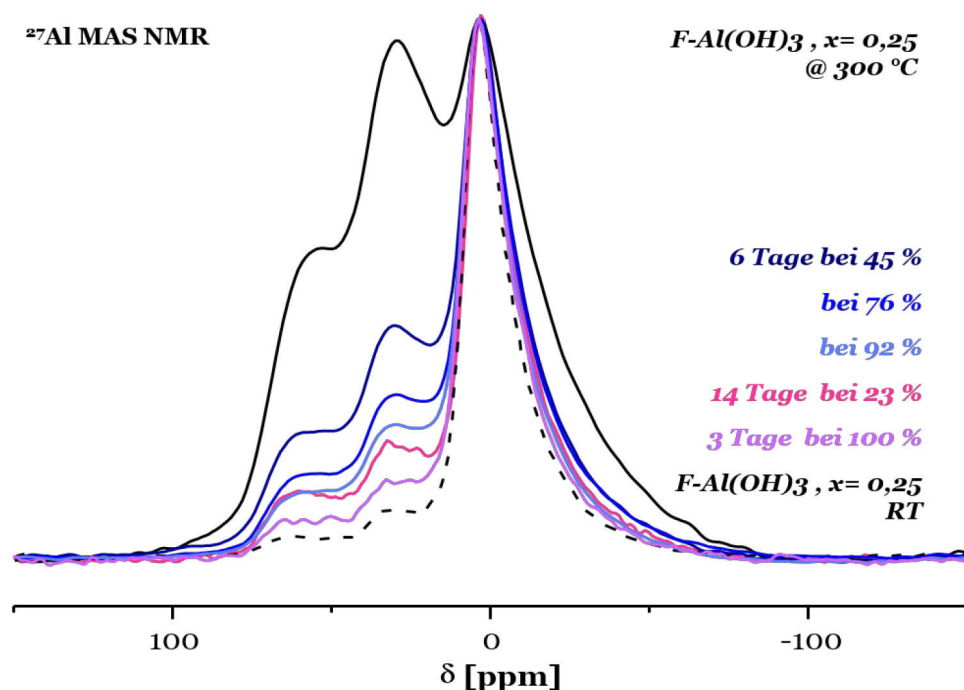


Abbildung 3-23:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von Probe  $\text{F-Al(OH)}_3$ ,  $x=0,25$ . Dabei sind die Spektren bei Raumtemperatur und nach Ausheizen auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt (schwarze Linien, gestrichelt bzw. durchgehend). Außerdem enthält die Abbildung mehrere Spektren von Proben, die nach dem Ausheizen bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten, für unterschiedlich lange Zeiträume gelagert wurden. Anschließend wurden sie nochmals vermessen. Die Bedingungen können der Legende entnommen werden und entsprechen den Farben der zugehörigen Spektren.

Als Vergleich enthält die Abbildung das Spektrum der nicht ausgeheizten Probe und der bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  getrockneten Probe. Nach sechs Tagen Lagerung bei 45 %

Luftfeuchtigkeit sind die Intensitäten der  $\text{Al}^{\text{VI}}$ - und  $\text{Al}^{\text{V}}$ - Spezies deutlich zurückgegangen. Im Vergleich wird auch deutlich, dass die Intensitäten bei höherer Luftfeuchtigkeit stärker sinken (vergleiche Spektrum bei 76 % und 92 %). Eine weitere Probe, die bei 23 % für 14 Tage gelagert wurde zeigt einen noch stärkeren Rückgang der Intensitäten der unterkoordinierten Spezies. Der stärkste Rückgang konnte allerdings in einer Probe beobachtet werden, die für nur drei Tage bei gesättigter Atmosphäre (ca. 100 %) lagerte. Entsprechend dieser Ergebnisse, scheint es keine direkte Abhängigkeit zwischen Intensitäten und Luftfeuchtigkeit zu geben, da sich keine thermodynamischen Gleichgewichte einstellen. Vielmehr scheint der Vorgang kinetisch kontrolliert zu sein und läuft offensichtlich deutlich schneller bei hoher Luftfeuchtigkeit ab. Die Untersuchungen im vorigen Kapitel haben gezeigt, dass die durchschnittliche Koordinationszahl des Systems eindeutig mit dem Grad der Dehydroxylierung der Probe zusammenhängt. Entsprechend sollte der Rückgang der Intensitäten ebenfalls mit einer Rehydroxylierung der Probe einhergehen. Die Probe adsorbiert also nicht nur  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle an der Oberfläche, sondern es kommt zur einer Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Al-O-Al}$  Einheiten, die zuvor durch das Ausheizen gebildet wurden. Die Dehydroxylierung der Probe ist also ein reversibler Vorgang. Das ist ein gravierender Unterschied zu den kristallinen Aluminiumhydroxiden, bei denen solch ein Vorgang unter normalen Umständen nicht beobachtet wird.

### **3.5. Einfluss von Syntheseparametern und Reaktionen im Autoklav**

Nachdem in Kapitel 3.2.1 das Standardprotokoll zur Synthese der F-dotierten Aluminiumhydroxide eingeführt wurde, soll hier der Einfluss einiger Parameter genauer diskutiert werden, um ein besseres Verständnis der Einflussfaktoren zu erlangen. Die eigentliche Sol-Gel Synthese ist in ihrem Grundprinzip eindeutig und viele Synthesewege führen zum gleichen Produkt.<sup>[19]</sup> Zur reinen Darstellung von  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ -Phasen ist es in der Regel nicht erheblich, ob z.B. mit 5 oder 20 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert wurde. Allerdings haben Parameter wie die Wassermenge zum Teil

---

erheblichen Einfluss auf Partikelgröße und Form und verändern somit maßgeblich die Morphologie der Probe.<sup>[111,112]</sup> Für eine gezielte Synthese von Nanopartikeln ist es also wichtig, sämtliche Einflussfaktoren zu berücksichtigen und nach Möglichkeit zu kontrollieren.<sup>[113,114]</sup> Da aber eine große Anzahl an einflussnehmenden Faktoren existiert, kann die nachfolgende Darstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Vielmehr wurden im Verlauf der Arbeit verschiedene Faktoren punktuell aufgegriffen und gegebenenfalls angepasst. Diese Faktoren und ihre Auswirkungen sollen hier erläutert werden. In einigen Fällen wurden Parameter auch systematisch geändert, um ihren Einfluss auf Stoffeigenschaften genauer zu erfassen. Eine weitere Möglichkeit zur maßgeblichen Einflussnahme während der Synthese, ist die Verwendung von Autoklaven.<sup>[115,116]</sup> Dadurch werden mit den physikalischen Parametern Druck und Temperatur zwei weitere Variablen eingeführt, die unter normalen Bedingungen konstant sind.

Der erste zu diskutierende Punkt ist die Verwendung von Aluminium-*sec*-butoxid als Präkursor gegenüber anderen Aluminiumalkoxiden, insbesondere Aluminium-*iso*-propoxid. In der von Yoldas beschriebenen Synthese können beide Präkursoren eingesetzt werden, ohne dass es zu erheblichen Änderungen des Produkts kommt.<sup>[21]</sup> Der Einfluss ist insofern gering, da nach dem allgemein angenommenen Bildungsmechanismus  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen erst vollständig hydrolysiert werden, dann kondensieren und es erst infolge dessen Gelbildung kommt.<sup>[19]</sup> Die hier verwendete Synthese ist der von Yoldas zwar ähnlich, es werden im Unterschied allerdings deutlich geringere Mengen Wasser eingesetzt und durch Alkohol substituiert. Da zusätzlich nur kleine, stark unterstöchiometrische Mengen HF-Lösungen verwendet werden, ist die vollständige Auflösung des Präkursors essentiell. Von daher spielt die Löslichkeit des Aluminiumalkoxids im verwendeten Alkohol, in dieser Arbeit eine beträchtliche Rolle. Die Verwendung von Aluminium-*iso*-propoxid (AIP) führt zu Problemen, da es sich nicht vollständig bei Raumtemperatur in Isopropanol löst. Das Erhitzen bei 60 °C führt nach einiger Zeit zwar zur Auflösung des AIPs, bringt aber als praktisches Problem, dass im Glasgefäß gearbeitet wird. Die Fluorierung in Glasgefäßen, insbesondere warmen Gefäßen, kann aufgrund der hohen Affinität von

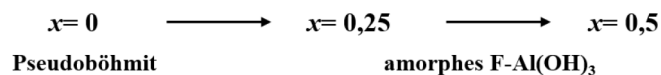
Fluor gegenüber Silikaten zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen.<sup>[117]</sup> Festes AIP liegt bei Raumtemperatur in Lösungen in tetrameren Einheiten vor und wandelt sich bei 60 °C in Isopropanol in trimere Einheiten um.<sup>[118][119]</sup> Diese Umwandlung erklärt auch die deutlich gesteigerte Löslichkeit des AIPs. Allerdings ist die entstehende trimere Einheit isostrukturell zum trimeren ASB, so dass beide Alkoxide während des Fluorierungsschritts in derselben Struktur vorliegen.<sup>[120]</sup> Unterschiede im Produkt sollten dann nur noch durch sterische Faktoren und unterschiedliche Hydrolyseempfindlichkeit hervorgerufen werden. Ein Blick auf elementaranalytische Daten zeigt aber, dass unabhängig vom verwendeten Präkursor, vergleichbare Mengen an Kohlenstoff im Produkt verbleiben. Um die Löslichkeit des AIPs zu verbessern, wurden ebenfalls unterschiedliche Lösungsmittel für die Synthese verwendet. Sehr gute Löslichkeit besitzt AIP in THF. Gegen die Verwendung von THF spricht aber, dass es zu einer Verringerung der BET-Oberflächen des Produkts führt. Genaue Gründe für dieses Verhalten lassen sich allerdings schwer diskutieren.

Die Alterung des Gels hat bedeutenden Einfluss auf Morphologie, Phasenzusammensetzung und Kristallinität der Probe.<sup>[21]</sup> Wird diese nicht, wie im Normalfall, unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, sondern im Autoklav, kommen zwei weitere Variablen hinzu. Ziel der Alterung des Gels im Autoklav ist, durch erhöhte Temperatur und Druck, die Phasenzusammensetzung der Probe zu modifizieren.<sup>[19]</sup> Um diesen Einfluss zu demonstrieren, wurden mehrere Proben mit unterschiedlicher Alterung hergestellt. Die grundlegenden Parameter des Systems sind Präkursor, Lösungsmittel, Wassermenge, Alterungszeitraum, Temperatur, Druck und Fluorgehalt. Um Vergleichbarkeit zu schaffen, wurde analog zum Standardprotokoll, als Präkursor ASB und als Lösungsmittel Isopropanol verwendet. Die Alterungszeit wurde ebenfalls konstant gehalten und beträgt bei allen Proben 24 Stunden. Der Druck kann im hier verwendeten Autoklav nicht gezielt variiert werden, ist also nur durch die Füllhöhe des Gels zu beeinflussen. Diese wurde während der Versuche immer gleich gehalten. Damit verbleiben die Wassermenge, die Alterungstemperatur und der Fluoridgehalt als variable Parameter, deren Einfluss auf die Phasenzusammensetzung getestet wurde. In Abbildung 3-24 werden die Ergebnisse schematisch dargestellt.

Betrachtet man den Einfluss der F-Dotierung, so wurden mit  $x=0$ ,  $x=0,25$  und  $x=0,5$  drei Stufen gewählt. Bei  $x=0$ , also ohne den Zusatz von Fluorid, entsteht in der klassischen Sol-Gel Synthese Pseudoböhmit (vgl. Kapitel 3.2.2). Passt man nun den Alterungsvorgang an und führt ihn bei 120 °C im Autoklav durch, kommt es trotzdem zu keiner Veränderung der Phase (Abbildung 3-24). Ein unterschiedliches Verhalten kann bei den fluordotierten Aluminiumhydroxiden beobachtet werden. Hier bewirkt die Alterung im Autoklav eindeutig eine Phasenänderung. Bei  $x=0,25$  bildet sich im Autoklav ein F-dotiertes Pseudoböhmit (F-AlOOH) und bei  $x=0,5$  sogar eine Phase mit höherer Kristallinität, die strukturell den Aluminiumtrihydroxiden ähnlich ist (Details werden weiter unten ausführlich diskutiert). Dadurch wird deutlich, dass die im Standardprotokoll hergestellten amorphen F-Al(OH)<sub>3</sub> durchaus in metastabile Zustände übergehen können, allerdings nicht unter Normalbedingungen. Durch die deutlich geringere Wassermenge beim Standardprotokoll und einen verhältnismäßig viel geringeren Energieeintrag kommt es nach Bildung der primär gebildeten Teilchen in viel geringerem Maße zu Prozessen wie Dissoziation, Hydrolyse und Umlagerung und deshalb letztlich nicht zur Kristallisation einer geordneten Phase.

**Standardprotokoll:**

(T= 22°C, n<sub>H2O</sub>= 10 mol)



**Autoklav:**

(T= 120°C, n<sub>H2O</sub>= 150 mol)

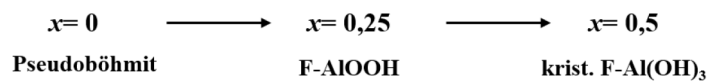


Abbildung 3-24. Vergleich der Phasenzusammensetzung zwischen normaler Alterung des Gels, wie im Standardprotokoll durchgeführt und Alterung des Gels im Autoklav bei 120 °C und einem Wasserüberschuss von 150 mol bezogen auf die eingestzte Menge Aluminiumalkoxid.

Der Einfluss von Temperatur und Wassermenge auf die Phasenzusammensetzung wird in Abbildung 3-25 verdeutlicht. Allerdings muss bei Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur steht und ebenso Einfluss auf die Phasenzusammensetzung hat. Da der

Druck aber bei den verwendeten Autoklaven nicht messbar war, kann der Einfluss nur in Zusammenhang mit der Temperatur besprochen werden.

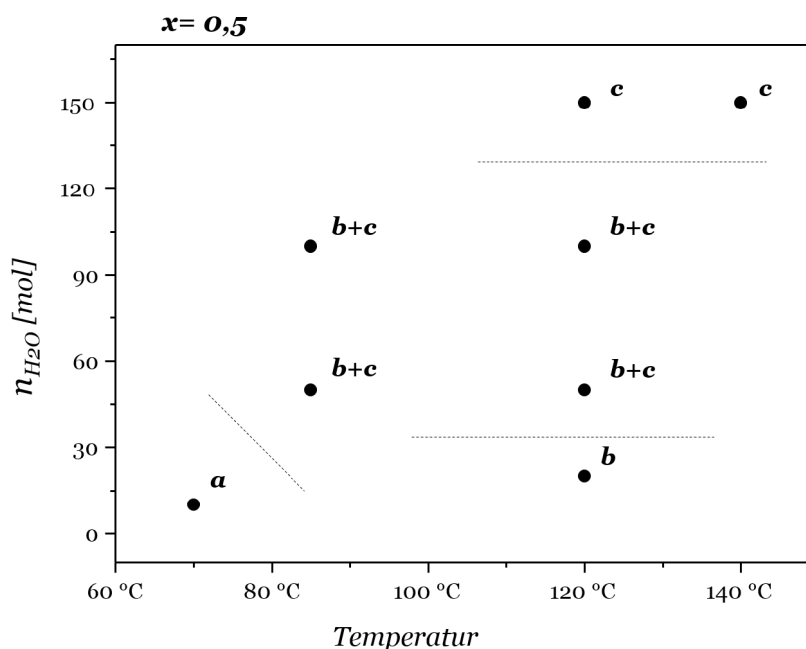


Abbildung 3-25: Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von Wasserüberschuss und Temperatur. „a“ steht für amorph, „b“ für eine Pseudoböhmitphase und „c“ für eine unbekannte  $Al(OH)_3$  ähnliche, kristalline Phase.

Es gibt vier verschiedene Bereiche, in denen unterschiedliche Phasen existieren. Bei 70 °C und nur 10 mol Wasser bleibt die Probe komplett röntgenamorph. Wenn man die Alterungstemperatur auf 120 °C erhöht und die Wassermenge auf 20 mol anpasst, erhält man F-dotiertes Böhmit als einzige Phase. In einem großen Bereich von etwa 80 bis 120 °C und 50 bis 100 mol  $H_2O$  liegen das F-dotierte Böhmit und die unbekannte kristalline F- $Al(OH)_3$ -Phase beide als Mischung vor. Erst bei 120 °C und einem Wasseranteil von 150 mol kommt es zur alleinigen Ausbildung der kristallinen F- $Al(OH)_3$ -Phase. Die Ergebnisse verdeutlichen anschaulich, dass erhöhte Temperatur und erhöhter Druck einen drastischen Einfluss auf die Phasenausbildung des Systems haben können. Allerdings wird auch deutlich, dass die Wassermenge bzw. der Überschuss an Wasser gegenüber dem Isopropanol, sehr wichtig für die Kristallisation ist. Damit bestätigt sich was Yoldas damals bereits in seiner ersten Veröffentlichung

zur Hydrolyse von Aluminiumalkoxid beobachtet hat: Die Anwesenheit von Alkohol in der wässrigen Phase unterdrückt bzw. inhibiert die Kristallisation.<sup>[21]</sup> Allerdings wurden in der vorliegenden Arbeit deutlich größere Mengen Isopropanol verwendet als bei Yoldas. Da es trotzdem zur Kristallisation kommt, sollte man in diesem Zusammenhang wahrscheinlich nicht von einem inhibierenden, sondern vielmehr von einem retardierenden Effekt des Isopropanols sprechen.

In Abbildung 3-26 links sieht man das Diffraktogramm von F-AlOOH. Die Reflexpositionen stimmen mit denen des Pseudoböhmits überein, so dass man von einer strukturellen Übereinstimmung ausgehen kann. Wie im „normalen“ Pseudoböhmit sind die Reflexe stark verbreitert und schwach ausgeprägt, was den hohen Grad der strukturellen Störung verdeutlicht. Anders verhält sich das kristalline F-Al(OH)<sub>3</sub>, in dem die Reflexe wesentlich schmäler und intensiver sind. Der Grad der strukturellen Störung ist hier also viel geringer. Besonders deutlich ist der Reflex bei 18,6 °, der in allen vier polymorphen Al(OH)<sub>3</sub> auftritt und durch geschichtete Lagen von kantenverknüpften [Al(OH)<sub>6</sub>] Oktaedern entsteht. Die unterschiedlichen Polymorphe entstehen dabei aus unterschiedlicher Anordnung der Schichtung und leicht veränderten Verknüpfungen der Oktaeder innerhalb der Lage.<sup>[39]</sup>

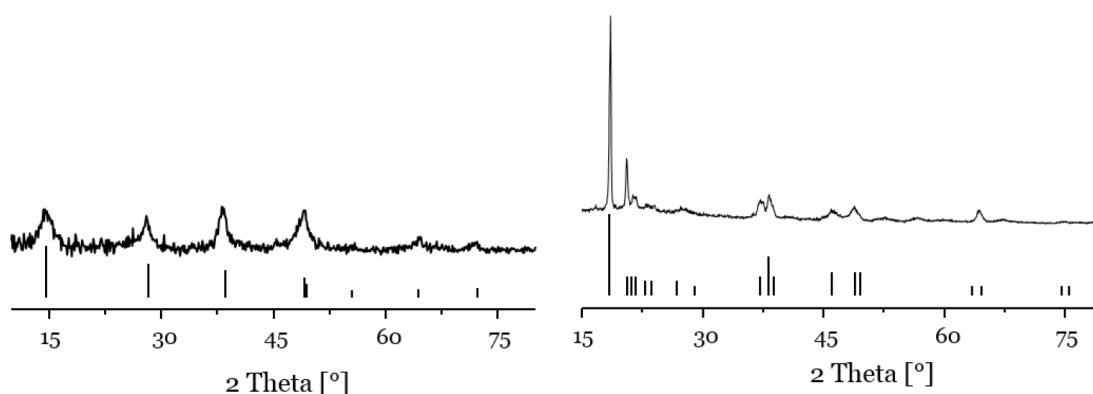


Abbildung 3-26: Röntgendiffraktogramm der fluordotierten Pseudoböhmitphase mit den dazugehörigen Referenzpositionen der Reflexe (links) und rechts das Röntgendiffraktogramm des kristallinen F-Al(OH)<sub>3</sub>. Als Referenz sind die Reflexpositionen von Doyleit gezeigt.

Das aufgezeichnete Diffraktogramm für *krist.* F-Al(OH)<sub>3</sub> in Abbildung 3-26 lässt sich nicht exakt einer der vier polymorphen Verbindungen zuordnen, zeigt aber zu allen



hohe Verwandtschaft. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit Doyleit, es bestehen in den Reflexpositionen aber trotzdem einige Abweichung zur Referenz.<sup>[40]</sup> Um zu prüfen, ob durch die F-Dotierung eine neuartige Struktur ausgebildet wird, wurde mittels der Rietveld-Methode eine experimentelle Strukturbestimmung versucht, die jedoch kein Ergebnis lieferte.<sup>[121]</sup> Durch die verbreiterten Reflexe ab  $35^\circ$  lässt sich vermutlich keine genaue Struktur errechnen.

Nachdem es nicht möglich ist, eine genaue Strukturbestimmung durchzuführen, lässt sich nach den XRD Ergebnissen ebenfalls nicht ausschließen, dass mehrere Phasen vorliegen. Denkbar wäre zum Beispiel, dass sich Fluorid in einer amorphen  $F\text{-Al(OH)}_3$ -Phase anreichert und sich zusätzlich ein mehr oder weniger „reines“, kristallines  $\text{Al(OH)}_3$  gebildet hat. Allerdings spricht dagegen, dass keine eindeutige Zuordnung der kristallinen Phase über die Röntgendiffraktometrie vorgenommen werden kann. Die Ergebnisse der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Analyse sprechen ebenfalls gegen das gleichzeitige Vorliegen von zwei Phasen. Dies kann man durch Vergleich der Spektren aus Abbildung 3-27 deutlich erkennen.

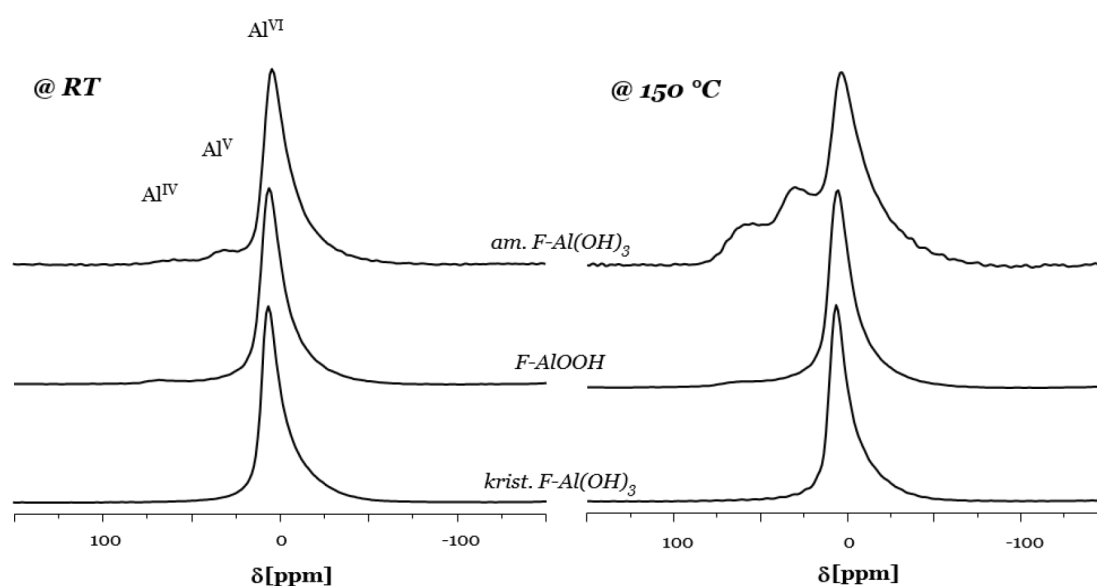


Abbildung 3-27:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von *am. F-Al(OH)<sub>3</sub>*, *F-AlOOH* und *krist. F-Al(OH)<sub>3</sub>*, gezeigt nach dem Trocknen bei Raumtemperatur (links) und nach dem Ausheizen bei  $150^\circ\text{C}$  (rechts).

---

Denn beim Vorliegen einer amorphen Phase, sollten nach dem Erhitzen auf 150 °C, erhebliche Intensitäten an  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -koordinierten Spezies auftreten (vgl. Diskussion in Kapitel 3.3). Diese sind weder im F-AlOOH, noch im *krist.* F-Al(OH)<sub>3</sub> nachzuweisen. Daher ist anhand dieser Ergebnisse davon auszugehen, dass im klassischen Sinne eine Dotierung, also ein Austausch von Fluorid durch OH-Einheiten stattfindet. Beide Fluor-dotierten Proben besitzen einen nominellen F-Gehalt von  $x=0,5$ . Somit sollte statistisch jede Oktaedereinheit ein verbrückendes Fluorid in der Koordinationssphäre besitzen  $[\text{AlF}(\text{OH})_5]$ . Aus spektroskopischer Sicht sind diese Einheiten allerdings nicht komplett identisch, so dass nicht von einer perfekt symmetrischen Struktur ausgegangen werden kann. Dies lässt sich vor allem am leicht asymmetrischen Abfall der Signale erkennen.

Betrachtet man die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Ergebnisse, wird diese Verteilung über Vergleich mit der Trendanalyse zur chemischen Verschiebung bestätigt (Abbildung 3-28). Für das *krist.* F-Al(OH)<sub>3</sub> liegen bei einer chemischen Verschiebung von -132 ppm Al-Spezies mit einer gemittelten Koordinationssphäre von  $[\text{AlF}(\text{OH})_5]$  vor. Außerdem ist das Signal relativ schmal, so dass keine große Streuung an unterschiedlichen Spezies vorliegt, sondern der überwiegende Anteil des Fluorids an einfach substituierten Al-Spezies sitzt. Diese gleichmäßige Verteilung des Fluorids deckt sich auch mit der hohen Kristallinität der Probe. Im F-AlOOH ist das Signal ähnlich breit wie bei F-Al(OH)<sub>3</sub> und hat die maximale Intensität bei -145 ppm. Somit liegt nach der Trendanalyse die durchschnittliche Koordination bei etwa  $[\text{AlF}_2(\text{OH})_4]$ , was etwas zu hoch im Vergleich zum nominellen F-Gehalt ist ( $x=0,5$ ). Allerdings liegt, wie im *am.* F-Al(OH)<sub>3</sub>, eine deutliche Verteilung der Spezies vor  $[\text{AlF}_{1-3}(\text{OH})_{5-3}]$ , die wiederum indikativ für eine höhere strukturelle Störung des Systems ist. Diese wurde bereits durch die verbreiterten Reflexe im XRD festgestellt. Allerdings ist die Signalaufspaltung, die im *am.* F-Al(OH)<sub>3</sub> nach dem Erhitzen auf 150 °C (vgl. Diskussion Kapitel 3.3) auftritt, im F-AlOOH nicht zu beobachten. Es kommt also nicht zu einer Dehydroxylierung der Probe bei dieser Temperatur, so dass die Bildung von  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Al}^{\text{V}}$ - Spezies ausbleibt und es ebenfalls nicht zur Bildung von terminalen F-Spezies kommt. Die Phase verliert also, anders als *am.* F-Al(OH)<sub>3</sub>, nicht seine

(gestörte) Fernordnung und ist somit zu einem gewissen Grad thermodynamisch stabilisiert.

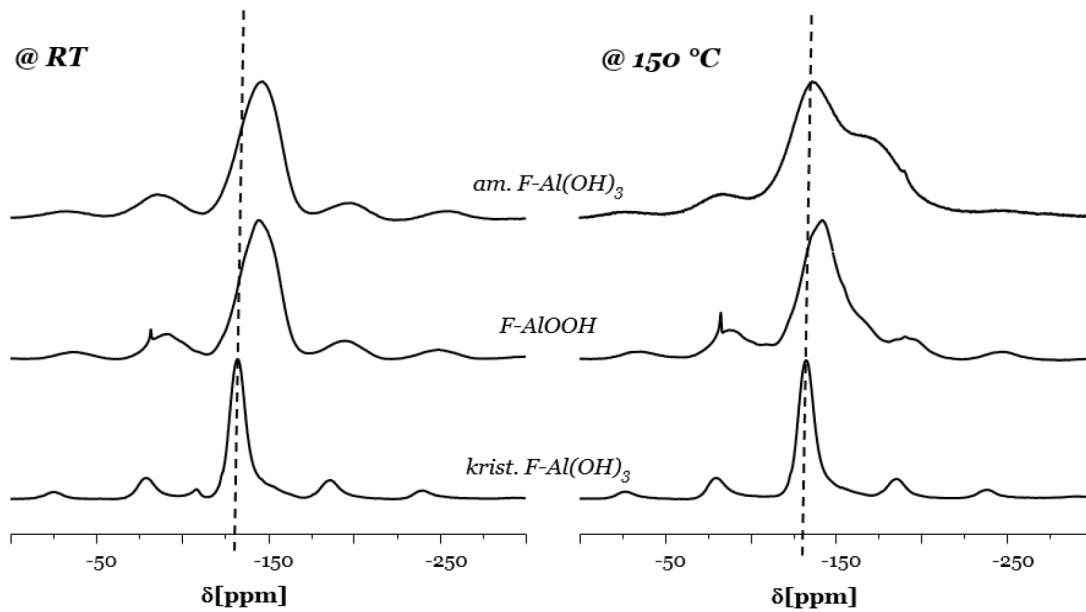


Abbildung 3-28:  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von amorphem, pseudoböhmitem und kristalinem  $\text{F-Al(OH)}_3$  gezeigt nach dem Trocknen bei Raumtemperatur (links) und nach dem Ausheizen bei 150 °C (rechts).

---

## 4. F-dotierte Aluminiumoxide

Nachdem im vorigen Kapitel die F-dotierten Aluminiumhydroxide besprochen wurden, geht es in diesem Abschnitt um die entsprechenden F-dotierten Aluminiumoxide ( $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ ). Wie zuvor erwähnt, ist die Unterscheidung zwischen den beiden Klassen im Prinzip willkürlich bei 300 °C gewählt worden. Diese Einteilung ist durch das thermische Verhalten der Proben, das in Kapitel 3.3 ausführlich untersucht wurde, grundsätzlich gerechtfertigt. Für die  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  wurden Fluorgehalte von  $x=0,25$  und  $x=0,5$  untersucht. Da das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften und der katalytischen Aktivität liegt, wurden also nur die höheren Fluorgehalte verwendet. Als Referenz wurde für die katalytischen Experimente jeweils  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet, da es in den grundsätzlichen Eigenschaften den  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  sehr ähnlich ist. Zusätzlich handelt es sich bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  um ein großtechnisches Produkt, dessen Eigenschaften im Wesentlichen gut untersucht sind.

### 4.1. Herstellung/ Kalzinierung und Charakterisierung des Bulks

Die in Kapitel 3 besprochenen  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ -Phasen dienen als Ausgangsmaterialien bzw. Präkursoren zu Herstellung von  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ . Dafür wird  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$  bei erhöhten Temperaturen und über längere Zeiträume kalziniert. Ein im Prinzip gleiches Verfahren wird zur Herstellung der verwandten Übergangsaluminiumoxide angewendet. Gängige Temperaturen liegen dabei in der Regel zwischen 400 °C und 700 °C.<sup>[35,41,122,123]</sup> Der Einfluss der Atmosphäre während des Kalzinierens ist dabei durchaus von Bedeutung, da es bei erhöhten Temperaturen zur Pyrohydrolyse von Al-F-Bindungen kommen kann. Um diese Einflüsse zu untersuchen, wurde die Kalzinierung unter Luft und im Vakuum durchgeführt. Dazu wurden Proben mit zwei unterschiedlichen Fluorgehalten gewählt und bei Temperaturen von 500 °C und 700 °C kalziniert. Anschließend wurden dann die grundlegenden strukturellen Merkmale untersucht. Eine Übersicht über die hergestellten Proben und die Aufschlüsselung der gewählten Bezeichnung ist in Tabelle 4-1 gezeigt.

*Tabelle 4-1: Übersicht über die hergestellten und charakterisierten Proben und ihre Bezeichnung sowie die zugehörigen Parameter F-Gehalt, Atmosphäre und Temperatur bei der kalziniert wurde.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde dabei nicht selbst hergestellt, aber unter identischen Bedingungen ausgeheizt, was vor allem für katalytische Tests von Relevanz war.*

Probe	F-Gehalt	Atmosphäre	Temperatur
F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $x=0,25$ Luft	$x=0,25$	Luft	@ 500 °C
			@ 700 °C
F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $x=0,25$ Vac	$x=0,25$	Vakuum	@ 500 °C
			@ 700 °C
F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $x=0,5$ Vac	$x=0,5$	Vakuum	@ 500 °C
			@ 700 °C
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	Vakuum	@ 700 °C

Von allen untersuchten Proben wurden Röntgendiffraktogramme aufgezeichnet. Allerdings zeigen die meisten Proben keine Reflexe; sie besitzen also keine Fernordnung und bleiben trotz der Kalzinierung röntgenamorph. Dies trifft auf alle Proben zu, die bei 500 °C kalziniert wurden und zusätzlich auch auf Probe F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x=0,25$ Luft @ 700 °C. Nur in den Proben  $x=0,25$ Vac und  $x=0,5$ Vac @ 700 °C, also bei relativ drastischen Bedingungen (Kalzinierung im Vakuum bei 700 °C), können schwache und stark verbreiterte Reflexe wahrgenommen werden. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Die Darstellung enthält außerdem ein selbst aufgezeichnetes Diffraktogramm einer  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe, die unter den gleichen Bedingungen kalziniert wurde. Röntgenamorphe Proben wurden nicht abgebildet. Auffällig ist, dass in beiden (teil)kristallinen F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben, eine strukturelle Verwandtschaft zu verschiedenen Übergangsaluminiumoxiden besteht. So lassen sich sowohl Reflexpositionen für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\kappa'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuordnen.<sup>[19,124]</sup> Aufgrund der starken strukturellen Störungen der Übergangsaluminiumoxide und der Vielzahl an ähnlichen Phasen, sind Aussagen über exakte Strukturmerkmale in der Regel nicht möglich. Auch in diesem Fall kann keine genaue strukturelle Einordnung

getroffen werden, da sowohl Anteile von beiden Phasen vorliegen können oder aufgrund der F-Dotierung eine neue, noch nicht beschriebene Phase vorliegen kann. Festzuhalten ist allerdings, dass beim Kalzinieren im Vakuum bei 700 °C in beiden Proben eine übergangsaluminiumoxidähnliche Phase gebildet wird, wohingegen beim Kalzinieren an Luft bei der gleichen Temperatur, keine Kristallisation eintritt. Eine interessante Abweichung ist noch in der Probe mit höherem F-Anteil ( $x = 0,5\text{Vac}$ ) zu beobachten. Bei einer Position von 24 ° wird der sehr intensive (110) Reflex von  $\alpha\text{-AlF}_3$  aufgezeichnet.<sup>[125]</sup> Entsprechend ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil des eingebrachten Fluorids nicht innerhalb der Probe verteilt vorliegt, sondern bereits als kristallines  $\alpha\text{-AlF}_3$  segregiert ist.

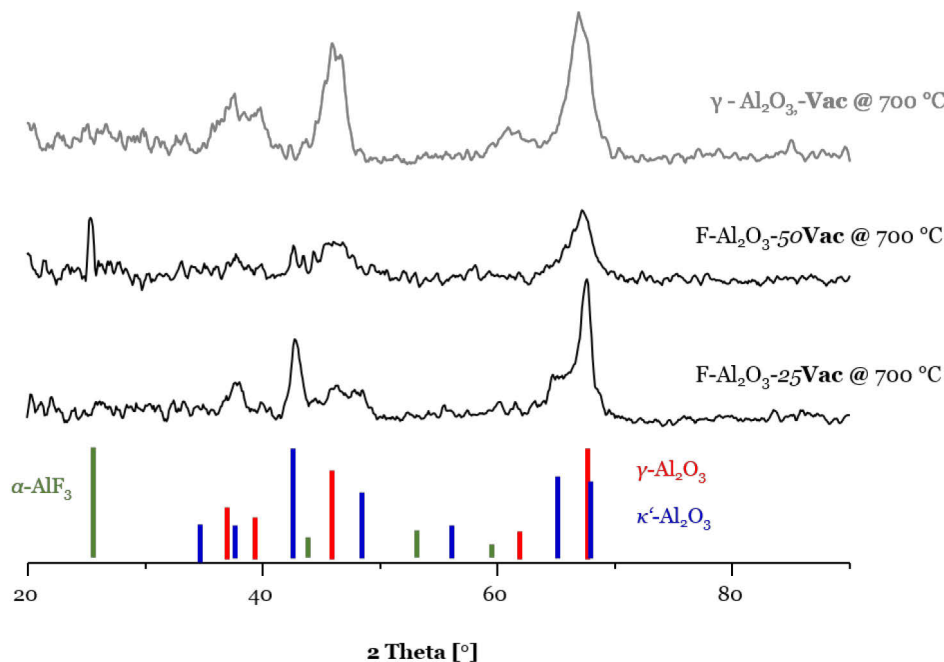


Abbildung 4-1: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der drei schwach kristallinen Proben. Unten sind die Reflexpositionen von drei passenden Referenzsubstanzen gezeigt. Das Diffraktogramm des kommerziell erhältlichen und selbst „kalzinierten“  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist dabei weitgehend identisch zur Referenz.

Die zugehörigen  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der Proben werden in Abbildung 4-2 gezeigt. Die Spektren der röntgenamorphen Proben (alle @ 500 °C und  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0,25\text{Luft @ 700 °C}$ ) zeigen dabei wieder die charakteristische Verteilung der drei

Koordinationsumgebungen mit lokalen Maxima bei chemischen Verschiebungen von etwa 5 ppm ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), 35 ppm ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) und 65 ppm ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ). Diese Verteilung wurde auch schon bei den niedriger temperierten Proben (bis 300 °C) in Kapitel 3.3 beobachtet und ausgiebig diskutiert. Unterschiede lassen sich höchstens in den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der einzelnen Spezies festmachen, die wiederum abhängig von der Kalzinierungstemperatur sind. Abweichende Spektren zeigen die beiden Proben, die im Vakuum bei 700 °C kalziniert wurden.

### <sup>27</sup>Al MAS NMR

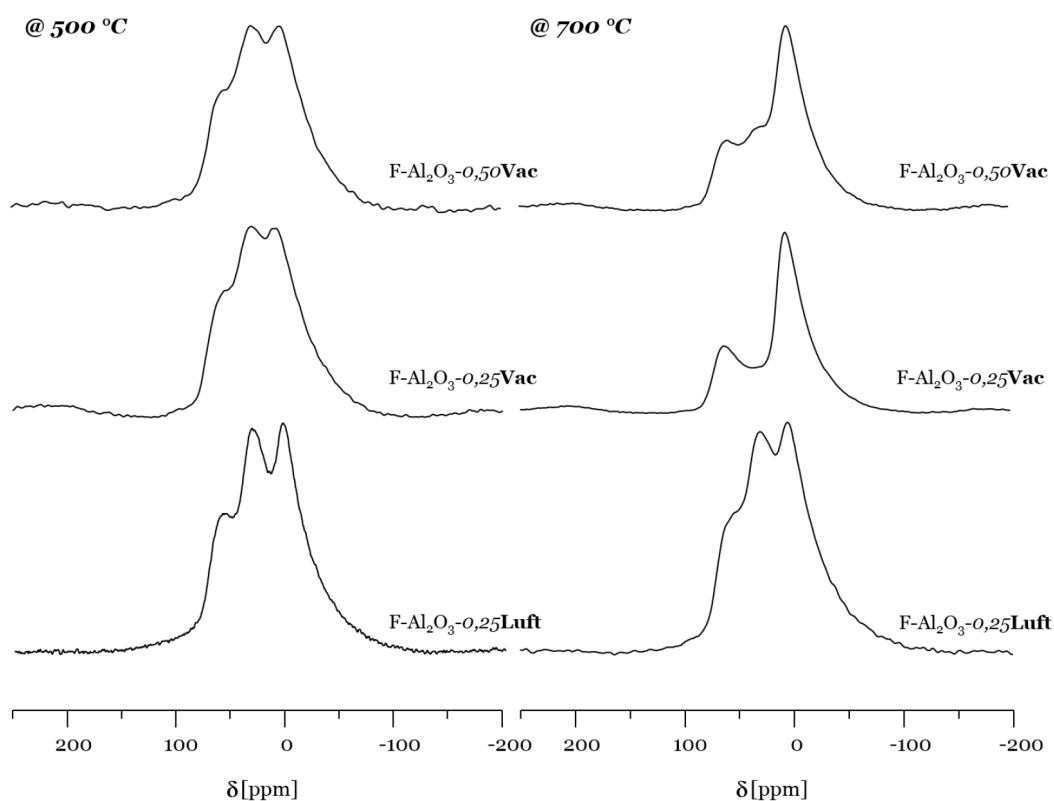


Abbildung 4-2: <sup>27</sup>Al MAS NMR Spektren der hergestellten Phasen. Die Proben auf der linken Seite wurden jeweils bei 500 °C und die auf der rechten Seite jeweils bei 700 °C kalziniert. Die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25\text{Vac}$  @ 700 °C und  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,50\text{Vac}$  @ 700 °C sind kristallin.

Das Spektrum von Probe  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ ,  $x=0,25\text{Vac}$  @ 700 °C zeigt eine für Übergangsaluminiumoxide klassische Verteilung von  $\text{Al}^{\text{VI}}$ - zu  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites. Das Verhältnis von etwa 3: 1 ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ :  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) ist ebenfalls in  $\gamma$ - und  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu beobachten und

---

unterstützt somit die Ergebnisse der XRD.<sup>[51,54,55]</sup> Eine ähnliche Verteilung kann man in Probe  $x=0,5\text{Vac}$  @ 700 °C erkennen. Allerdings ist hier, in Abweichung zur Probe mit  $x=0,25$ , zusätzlich ein deutlich erkennbarer Anteil an  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites zu beobachten. Diese zusätzlich anwesenden  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Spezies sind ein Hinweis auf eine strukturelle Abweichung zu den zuvor im XRD beobachteten Übergangsaluminiumoxidphasen. Plausibel ist beispielsweise die zusätzliche Anwesenheit einer amorphen Phase, die nicht im XRD detektiert wird, aber im MAS NMR sichtbar ist. Dafür spricht auch, dass bereits im XRD ein geringer Anteil einer  $\alpha\text{-AlF}_3$ -Phase detektiert wurde (vergleiche Abbildung 4-1). In der Literatur wird die Anwesenheit von kleinen Mengen an  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites in Übergangsaluminiumoxiden auch häufig mit koordinativ ungesättigten Sites (CUS) assoziiert, die durch kleine Partikelgrößen (Nanobereich) bzw. die große spezifische Oberfläche des Materials, entstehen.<sup>[62,126]</sup> Da durch konventionelle MAS NMR Methoden keine Unterscheidung zwischen „Bulk“ und Oberflächenspezies getroffen werden kann, sind solche Schlussfolgerungen allerdings eigentlich nicht zulässig.

Der Einfluss der Fluordotierung auf die Phasen lässt sich verdeutlichen, wenn man die Ergebnisse der  $^{19}\text{F}$  MAS NMR betrachtet (Abbildung 4-3). Da die Spektren auf die Anzahl der Scans normiert wurden, sind die relativen Intensitäten direkt vergleichbar. Dadurch wird sofort ersichtlich, dass bei der Kalzinierung an Luft erhebliche Anteile des ursprünglich zugesetzten Fluorids verloren gehen. Bei 500 °C lassen sich noch zwei schwache, stark verbreitete Signale bei etwa -140 und -180 ppm erkennen, die bei 700 °C verloren gehen. Hier sind dann nur noch mehrere fein aufgelöste Signale zwischen -90 und -110 ppm zu beobachten. Während die Signale bei -140 und -180 ppm in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich liegen (siehe Diskussion Kapitel 3.2.2), sind die Signale um -100 ppm untypisch. Wesentlich für die Betrachtung ist allerdings, dass das Fluorid bei 700 °C nahezu komplett verloren gegangen ist. Dies lässt sich durch einen Vorgang, der als Pyrohydrolyse bezeichnet wird, erklären.<sup>[105]</sup> Damit eignet sich die Kalzinierung an Luft offensichtlich nicht, um F-dotierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen herzustellen. Für die weitere Charakterisierung wurden diese Proben dann auch nicht mehr berücksichtigt. Ein interessanter Nebenaspekt dieser



Beobachtung ist allerdings, dass die Kristallisation der Übergangs-aluminiumoxidphase bei der weitgehenden Abwesenheit von Fluor scheinbar ausbleibt. Denn im Gegensatz zu den Proben, die im Vakuum bei 700 °C kalziniert wurden, ist die Probe in Luft auch bei dieser hohen Temperatur noch röntgenamorph.

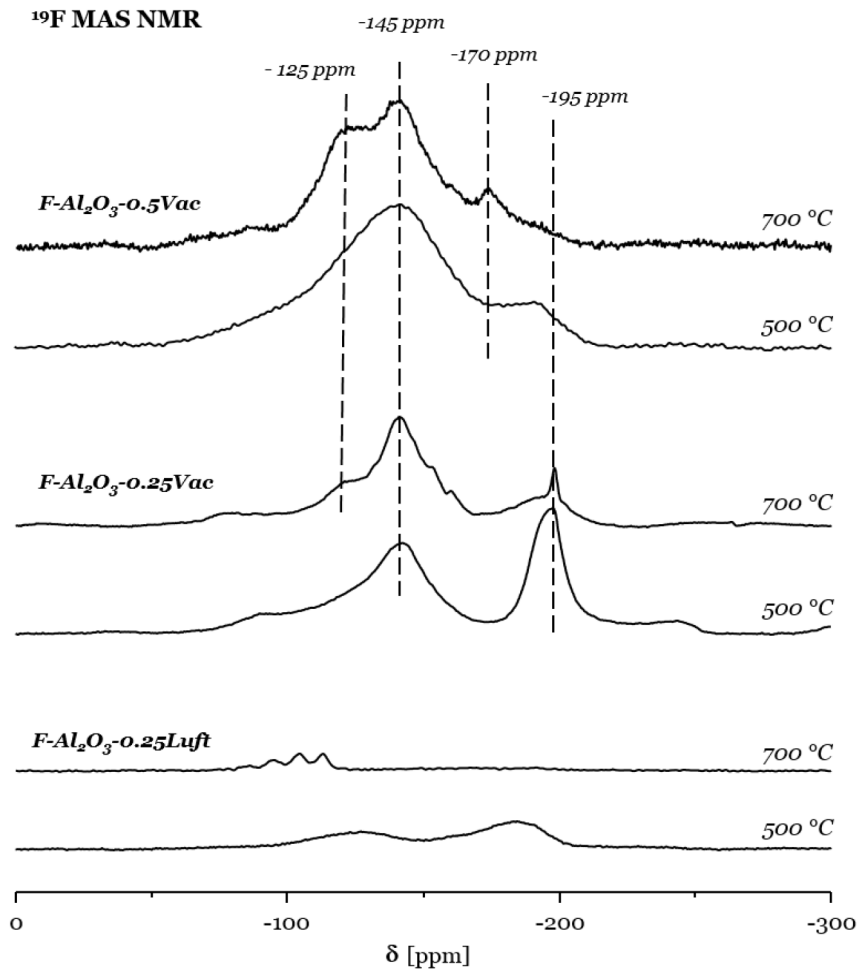


Abbildung 4-3:  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der hergestellten Proben jeweils als Vergleich der beiden untersuchten Kalzinierungstemperaturen.

Die anderen im Vakuum kalzinierten Proben zeigen, unabhängig von der Temperatur, ein breites Signal mit maximaler Intensität bei -145 ppm. Dieses Signal ist charakteristisch für  $^{19}\text{F}$  Kerne in verbrückender Position in gemischter  $[\text{AlF}_2\text{O}_{2-4}]$  Koordination.<sup>[98]</sup> Bei den Proben bei 700 °C ist dieses Signal leicht abgestuft und zeigt eine Signalschulter bei etwa -125 ppm, die anhand der Trendanalyse zur chemischen

---

Verschiebung von gemischten AlFO-Systemen eher Signalen mit  $[\text{AlFO}_{3-5}]$  Koordinationssphäre zugeordnet werden kann.<sup>[81,95]</sup> Im Bereich um etwa -195 ppm werden in der Regel terminale Al-F Sites beobachtet. Dieses Signal lässt sich in allen Vakuumproben detektieren, ist allerdings in der Probe mit geringerem Fluoridanteil ( $x=0,25$ ), stärker ausgeprägt. Das Auftreten dieses Signals lässt sich im Allgemeinen mit einer hohen strukturellen Störung des Systems assoziieren. Die breite Signalverteilung spricht grundsätzlich dafür, dass das Fluorid in den Proben fein verteilt vorliegt und nicht aggregiert. Als Ausnahme ist hier allerdings Probe F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x=0,5\text{Vac}$  @ 700°C zu sehen, in der ein Signal bei -170 ppm auftritt. Dieses Signal kann  $[\text{AlF}_6]$  Sites zugeordnet werden, die in reinen Aluminiumfluoriden auftreten. Somit ist das Vorliegen des Signals ein weiterer Hinweis darauf, dass in dieser Probe das Fluorid anteilig aggregiert ist und eine  $\alpha$ - $\text{AlF}_3$ -Phase gebildet wurde. Vergleicht man allerdings die relativen Intensitäten der Signale, scheint dieser Anteil sehr gering zu sein.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen den Einfluss der Kalzinierungstemperatur und des F-Anteils auf die Phasenentwicklung. Grundsätzlich scheint eine Kalzinierungstemperatur von 500 °C zu gering, um zur Kristallisation einer definierbaren Phase zu führen. Entsprechend bleiben die Proben alle röntgenamorph. Bei 700 °C ist der thermische Energieeintrag offensichtlich groß genug, um die Ausbildung einer schwach kristallinen Phase zu initiieren. Dafür muss allerdings ein gewisser Fluoridanteil in der Probe vorhanden bleiben. Dies wird durch das Ausbleiben der Kristallisation in Probe F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x=0,25\text{Luft}$  @ 700 °C deutlich, in der Fluorid durch Pyrohydrolyse vorher schon verloren geht. Dieses Verhalten kann teilweise durch eine Reihe von interessanten Arbeiten von Navrotsky *et al.* erklärt werden.<sup>[127–130]</sup> Durch die Verwendung von kalorimetrischen Daten konnten die Oberflächenenergien verschiedener polymorpher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berechnet werden. Es stellte sich heraus, dass Phasen mit geringerer Kristallinität eine geringere Oberflächenenergie besitzen ( $\alpha > \gamma > \text{amorph}$ ). Ist die spezifische Oberfläche der Probe groß genug, wird diese geringere Oberflächenenergie zum entscheidenden Faktor für die

Stabilität der Phase. Dadurch kann selbst bei über 700 °C amorphes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermisch stabil sein.

Ändert man die Kalzinierungsatmosphäre zu Vakuum, wird die Pyrohydrolyse unterdrückt. Somit bleibt Fluorid selbst bei hohen Temperaturen anwesend. Das Verhalten der Probe ändert sich und es kommt zur Ausbildung einer reinen, übergangsaluminiumoxidähnlichen Phase in Probe  $x=0,25\text{Vac}$  @ 700 °C. Die Dotierung mit Fluorid ändert also das Kristallisationsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ein ähnlicher Einfluss wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet.<sup>[131]</sup> Wird der Fluoridanteil weiter erhöht auf  $x=0,5$ , kommt es zwar ebenfalls zur Kristallisation der Übergangsaluminiumoxidphase, allerdings ist mit  $\alpha\text{-AlF}_3$  mindestens eine weitere Phase anwesend. Nach den Ergebnissen der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, könnte auch ein weiterer Anteil der Probe als röntgenamorpher Anteil verblieben sein. Damit scheint bei diesem Fluoridgehalt eine gewisse Grenze für die Fluordotierung des Systems erreicht.

## 4.2. Oberflächencharakterisierung

Für die Oberflächencharakterisierung wurden nur noch die Proben berücksichtigt, in denen es nicht zum Fluoridverlust kommt (nur im Vakuum kalzinierte). Somit wird zur vorher verwendeten Bezeichnung zurückgekehrt (F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mit  $x=0,25$  bzw.  $x=0,5$ ) Über die Stickstoffadsorption kann die spezifische Oberfläche der Proben nach dem BET Modell bestimmt werden (Abbildung 4-4). Die BET Oberfläche zeigt für Probe  $x=0,25$  bei 500 °C einen Wert von  $442\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Bei steigender Temperatur kommt es zur Verringerung der Oberfläche durch partielles Sintern der Partikel, so dass die gleiche Probe bei 700 °C eine spezifische Oberfläche von nur noch  $237\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  besitzt.<sup>[32]</sup> Verglichen mit Literaturwerten für herkömmliches, kommerziell erhältliches  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sind diese Werte bei den jeweiligen Temperaturen etwas höher.<sup>[57,132]</sup> Auch übersteigen die Oberflächen die Werte von früher publizierten F-dotierten Aluminiumoxiden, die durch Gasphasenfluorierung hergestellt wurden.<sup>[79,89]</sup> Die Adsorptionsisothermen weisen auf eine makro- bis mesoporöse Morphologie der Probe hin, die sich durch die gestiegene Temperatur nicht wesentlich verändert.

Allerdings hat der erhöhte Fluoridanteil einen signifikanten Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Proben. Bei den gleichen Temperaturen besitzt Probe  $x=0,5$  spezifische Oberflächen von 262 bzw. 168  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Ein vergleichbarer Effekt kann in teilfluorierten Aluminiumoxiden beobachtet werden, die durch Gasphasenfluorierung hergestellt werden und in denen die Addition von Fluor zur Veränderung der Porenstruktur und zur Verdichtung von Partikeln führt.<sup>[133]</sup> Betrachtet man die Isothermen, so kann man erkennen, dass ebenfalls der mesoporöse Charakter der Probe etwas gestiegen ist.

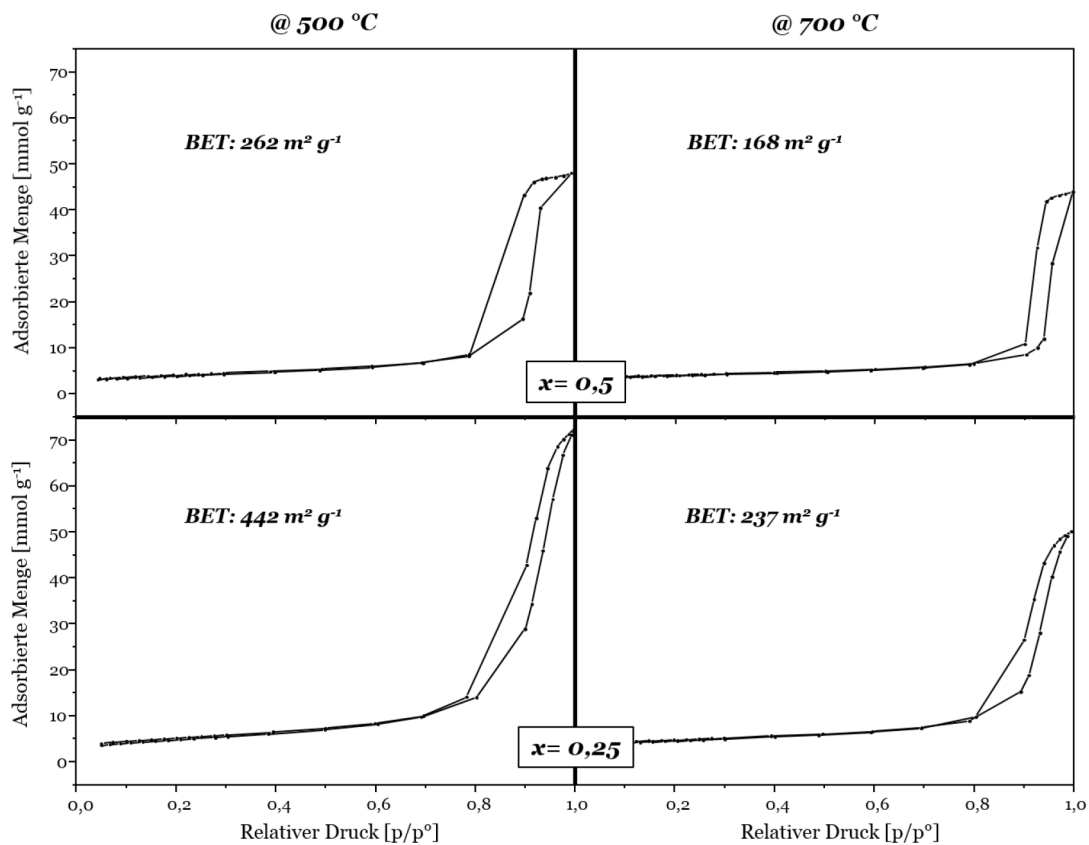


Abbildung 4-4: Stickstoff-Adsorptionsisothermen der vier vermessenen Proben und die jeweilige spezifische Oberfläche resultierend aus dem BET Modell. Unten sind die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25$  @ 500 °C und 700 °C und oben entsprechend die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5$  @ 500 °C und @ 700 °C abgebildet.

Über die  $\text{NH}_3$ -TPD (Temperatur-programmierte Desorption) kann man grundlegend die Konzentration von sauren Zentren an der Oberfläche abschätzen und bekommt

einen Hinweis auf Stärke und Verteilung dieser Zentren.<sup>[134]</sup> Es ist allerdings nicht möglich, mit dieser Methode zwischen Lewis- und Brønsted-Zentren zu differenzieren, da beide mit  $\text{NH}_3$  in Wechselwirkung treten. In Abbildung 4-5 sind die TPD Profile der beiden untersuchten Proben nach Kalzinieren bei jeweils 500 °C und 700 °C abgebildet. Bei allen Proben ist die Desorption von  $\text{NH}_3$  bei etwa 200 °C am höchsten. Bei dieser Temperatur desorbieren nur Moleküle, die in schwacher Wechselwirkung mit der Oberfläche des Katalysators stehen. Entsprechend werden diesem Desorptionsbereich schwach saure Zentren zugeordnet. Bei  $x=0,25$  @ 500 °C sinkt die Anzahl an desorbierten  $\text{NH}_3$  Molekülen bei steigender Desorptionstemperatur stetig ab. Somit sind in dieser Probe weniger starke als schwache Säurezentren vorhanden. Hingegen tritt in der Probe, die bei 700 °C kalziniert wurde, ein zweites Desorptionsmaximum bei 450 °C auf, so dass hier relativ gesehen, ebenfalls eine hohe Anzahl an stark sauren Zentren vorliegt. Eine ähnliche Verteilung wird für die Probe mit  $x=0,5$  beobachtet. Allerdings ist das Verhältnis der beiden Proben hier genau umgekehrt. Das bedeutet, dass die bei 500 °C kalzinierte Probe eine höhere relative Intensität an stark sauren Zentren aufweist als bei 700 °C.

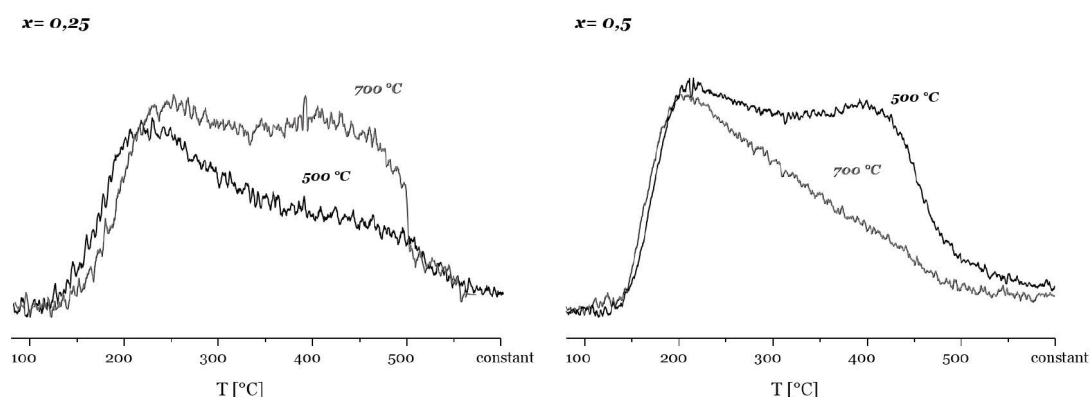


Abbildung 4-5:  $\text{NH}_3$ -TPD Profile der vier vermessenen Proben. Verglichen wird wieder jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur. Links sind die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25$  @ 500 °C und 700 °C und rechts entsprechend die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5$  @ 500 °C und @ 700 °C abgebildet.

Es muss bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden, dass die gezeigten TPD Profile nicht normiert sind. Es kann also keine Ableitung über die absolute Zahl der

---

sauren Zentren auf der Oberfläche getroffen werden. Trotzdem belegen die Ergebnisse, dass beide Variablen, Fluorgehalt und Kalzinierungstemperatur, bedeutende Auswirkung auf die Oberflächeneigenschaften der Proben haben. In Probe  $x=0,25$  werden durch die höhere Temperatur mehr stark saure Zentren innerhalb der Probe gebildet. Mit einem gesteigerten Fluorgehalt, lässt sich dieses Verhältnis innerhalb der Proben zur geringeren Kalzinierungstemperatur verschieben. Ein weiteres gängiges Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächenspezies ist die Infrarotspektroskopie von auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiertem Pyridin.<sup>[135,136]</sup> Mit diesem Verfahren ist es möglich, zwischen sauren Lewis- und Brønsted-Zentren zu diskriminieren. Zusätzlich kann zwischen starken und weniger starken Wechselwirkungen unterschieden werden. In dieser Arbeit werden drei verschiedene Arten von Wechselwirkungen betrachtet: Die Wechselwirkung von Lewis-Zentren [L-Py], Brønsted-Zentren [B-Py] und leicht sauren OH-Gruppen [OH-Py], bei denen es nicht zur Bildung eines Pyridiniumions kommt (siehe auch Kapitel 6.1.6).<sup>[7,65,75]</sup> Nach dieser vorgenommenen Unterscheidung besitzt reines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  keine Brønsted-aktiven Zentren auf der Oberfläche, sondern es kommt lediglich zur Wechselwirkung von Pyridin mit OH-Gruppen der Oberfläche.<sup>[65]</sup> Diese Wechselwirkung wird manchmal auch als schwache Brønsted-Azidität bezeichnet.

In beiden Proben ( $x=0,25$  und  $x=0,5$ ) gibt es vier Banden bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1493\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$  und  $1615\text{ cm}^{-1}$ , die Lewis-Säurezentren zugeordnet werden können (Abbildung 4-6).<sup>[75]</sup> Drei dieser vier Wechselwirkungen können aber ebenfalls von der Interaktion des Lone Pairs des Pyridinstickstoffs mit OH-Gruppen der Oberfläche stammen ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1493\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Alle diese Banden werden normalerweise auch in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet. Im Gegensatz dazu gehören die Banden bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  und  $1640\text{ cm}^{-1}$  ausschließlich zu protonierten Pyridinmolekülen.<sup>[65]</sup> In der Probe mit geringerem Fluoridgehalt, treten diese Brønsted-Säurezentren nur nach Kalzinierung bei  $700\text{ °C}$  auf während in Probe  $x=0,5$  bei beiden Temperaturen Brønsted-Zentren beobachtet werden können. Entsprechend ist wiederum die Fluordotierung in Kombination mit erhöhter Kalzinierungstemperatur notwendig, um diese Zentren an der Oberfläche zu generieren.

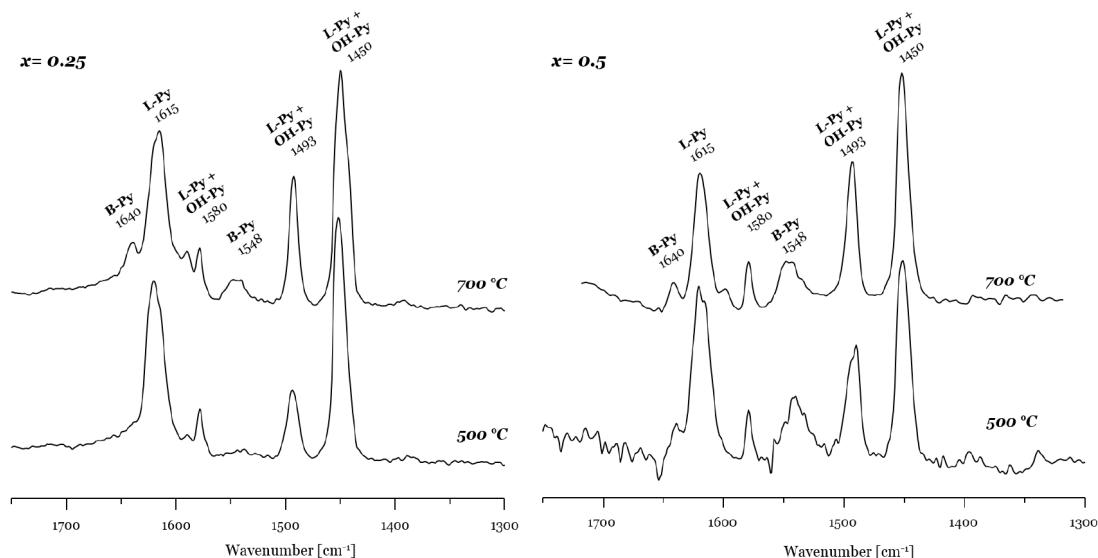


Abbildung 4-6: Ergebnisse der FTIR Spektroskopie nach Pyridin Adsorption. Angegeben sind jeweils die Maxima der Adsorptionsbanden und die mögliche Zuordnung. Die gezeigten Spektren sind Differenzspektren, gemessen vor und nach Adsorption des Pyridins. Links sind die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25$  @ 500 °C und 700 °C und rechts entsprechend die Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5$  @ 500 °C und 700 °C abgebildet.

Geht man von klassischen Modellen aus, so ist die Oberfläche eines Übergangsaluminiumoxids bei Raumtemperatur stark hydroxyliert.<sup>[58,59,137]</sup> Durch die Kalzinierung kommt es zur drastischen Verringerung der OH-Dichte infolge von Dehydroxylierungsreaktionen.<sup>[32,57]</sup> Dadurch können koordinativ ungesättigte Sites (CUS) entstehen, z.B. in Form von fünffach koordinierten Al-Spezies, die lokal stark polarisiert sein können und als saure Lewis-Zentren wirken.<sup>[56,57]</sup> Diese strukturelle Veränderung der Oberfläche wirkt sich allerdings auch auf die Formierung von aziden OH-Gruppen aus.<sup>[138,139]</sup> Genau dieser Vorgang wird nicht nur im  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet, sondern auch im reinen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[139]</sup> Durch die Fluordotierung des Systems wird zusätzlich die Polarisierung auf lokaler Ebene erhöht. Zum einen durch die erhöhte Elektronegativität und zum anderen durch die unterschiedliche Ladung des Fluoridions.<sup>[140–142]</sup> Damit kann die Fluordotierung die Azidität von OH-Gruppen stärker beeinflussen und es kommt zur Ausbildung von tatsächlichen Brønsted-Säurezentren auf der Oberfläche des  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[7,83]</sup> Normalerweise wird die Bildung

---

von Brønsted-Säurezentren auf der Oberfläche von Übergangsaluminiumoxiden über die Reaktion mit gasförmigen Fluorierungsmitteln wie HF oder Halogenalkanen herbeigeführt.<sup>[84,133,143,144]</sup> Somit steht in diesen Fällen auch immer eine protonenreiche Atmosphäre zur Verfügung, die die Bildung von Brønsted-Säurezentren plausibel erscheinen lässt.<sup>[133]</sup> In dem hier beschriebenen Mechanismus stehen allerdings keine zusätzlichen Protonen aus der Gasphase zur Verfügung; im Gegenteil, durch Kalzinierung verringert sich die Anzahl der Oberflächen OH-Gruppen bei höheren Temperaturen. Trotzdem treten die Brønsted-Säurezentren in Probe  $x=0,25$  erst bei 700 °C auf. Dies legt nahe, dass weniger die Anzahl der OH-Gruppen limitierend wirkt, sondern vielmehr die ausreichend starke Polarisierung der verbleibenden Hydroxylgruppen für das Auftreten von Brønsted-Azidität entscheidend ist.

### **4.3. Katalytische Testreaktionen**

Grundsätzlich wird die Fluorierung von Übergangsaluminiumoxid eingesetzt um zwei Dinge zu erreichen: i) Die Formierung von Brønsted-Säurezentren und ii) die Erhöhung/ Verstärkung der Lewis-Azidität.<sup>[81,145]</sup> Dabei können für die Synthese verschiedene Konzepte angewendet werden, die in Kapitel 2.5 beschrieben sind. Solche fluorierten Aluminiumoxide werden häufig industriell als Trägermaterial für Katalysatoren oder als Katalysator direkt eingesetzt. Einsatzgebiete sind dabei z.B. Halogenaustausch- und Isomerisierungsreaktionen sowie das Cracken von Kohlenwasserstoffen für die Petrochemie.<sup>[145–148]</sup> In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Testreaktionen verwendet, die jeweils die charakteristischen Eigenschaften der Fluorierung herausarbeiten sollen. Im ersten Teil wird mit der Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol eine Reaktion verwendet, von der allgemein angenommen wird, dass sie beide Arten von katalytischen Zentren, also gleichzeitig Lewis- und Brønsted-Zentren braucht, um abzulaufen.<sup>[149,150]</sup> Allerdings sollte erwähnt sein, dass es hierzu teilweise kontroverse Aussagen gibt, denn unter bestimmten Bedingungen war es möglich, die Reaktion durch reine Lewis-<sup>[151]</sup> bzw. reine Brønsted-Säure<sup>[152]</sup> zu katalysieren. Im zweiten Teil soll dann die gesteigerte Lewis-Azidität der Probe demonstriert werden. Hierzu wird die Hydrophenylierung



von Ethylen als Testreaktion verwendet, die nachweislich nur an stark sauren Lewis-Zentren katalysiert wird.<sup>[153]</sup>

#### 4.3.1. Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol

Die Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol ist eine großtechnisch wertvolle Reaktion. Während der Zyklisierung kommt es zum Ringschluss zwischen zwei prochiralen Kohlenstoffatomen. Dadurch entstehen vier unterschiedliche Stereoisomere, die im Reaktionsschema in Abbildung 4-7 gezeigt werden. Industriell ist vor allem das Stereoisomer (-) Isopulegol (**3**) interessant, da es die Vorstufe zum (-) Menthol bildet, welches hauptsächlich für die charakteristischen Eigenschaften (Geschmack, Kühleffekt, Erfrischung) von Menthol verantwortlich ist.<sup>[150]</sup>

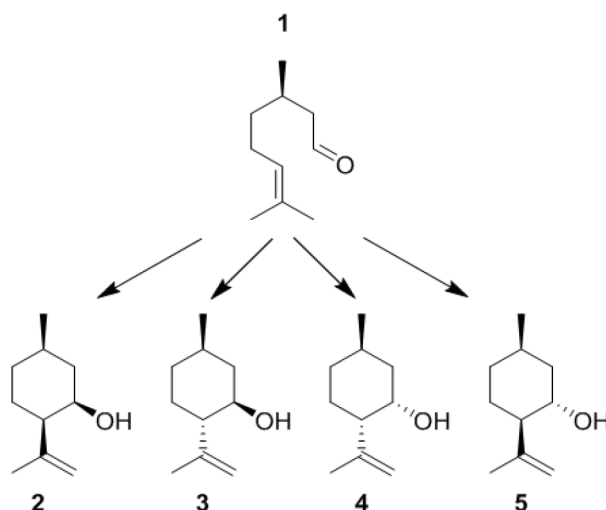


Abbildung 4-7: Schema der Zyklisierung von (+)-Citronellal (**1**), die zur Bildung der vier stereoisomeren Isopulegole führen kann. Dabei gibt es (+)-Neoiso-Isopulegol (**2**), (-)-Isopulegol (**3**), (+)-Neo-Isopulegol (**4**) und (-)-Iso-Isopulegol (**5**).

Für die Reaktion wurden die vier zuvor charakterisierten Katalysatoren verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 gezeigt. Die geringste katalytische Aktivität unter den getesteten Katalysatoren zeigt  $x = 0,25$  @ 500 °C mit einem Umsatz von 25 %. Wenn die Probe allerdings bei 700 °C ausgeheizt wird, kommt es zu einem starken Anstieg des Umsatzes auf 81 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pyridinadsorption, nach der nur die Probe bei 700 °C starke Brønsted-Sites besitzt.

Gleiches gilt für die Proben mit  $x=0,5$ , die beide starke Brønsted-Zentren besitzen und folglich höhere Umsätze mit 61 % bei 500 °C bzw. 93 % bei 700 °C Kalzinierungstemperatur zeigen. Wiederum zeigt sich der Einfluss der beiden Variablen Kalzinierungstemperatur und Fluoridgehalt. Zum einen sind bei höherer Temperatur die Umsätze jeweils größer. Zum anderen erkennt man beim Vergleich von Proben mit gleichen Kalzinierungstemperaturen (z.B. je 500 °C), dass der höhere F-Gehalt ebenfalls zu einer Steigerung des Umsatzes führt. Somit scheint sowohl die Stärke der vorhandenen Lewis-Säurezentren als auch die Bildung von Brønsted-Zentren maßgeblich durch diese Variablen beeinflusst zu werden. Außerdem zeigt der viel geringe Umsatz in Probe  $x=0,25$  @ 500 °C im Vergleich zu den anderen Proben, dass grundsätzlich die Konzentration an zugänglichen Brønsted-Zentren bedeutend für die Umsatzrate ist.<sup>[154]</sup> Vergleicht man diese Ergebnisse mit Literaturwerten zur katalytischen Performance von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wird nochmals der Einfluss der Fluordotierung sichtbar. Unter weitgehend vergleichbaren Bedingungen kommt es in der Zyklisierung von Citronellal mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator zu keinen nennenswerten Umsätzen.<sup>[155]</sup>

*Tabelle 4-2: Ergebnisse der Zyklisierung von Citronellal für jeden der eingesetzten Katalysatoren. Gezeigt ist jeweils der Reaktionsumsatz des Edukts und die Selektivität zum (-)-Isopulegol.*

F- $\text{Al}_2\text{O}_3$		Reaktionsumsatz	Selektivität (-) Isopulegol
$x=0,25$	@ 500 °C	25 %	63 %
	@ 700 °C	81 %	67 %
$x=0,5$	@ 500 °C	61 %	63 %
	@ 700 °C	93 %	65 %

Zwei Widersprüche fallen auf: Zum einen scheint die Konzentration von starken Säurezentren laut  $\text{NH}_3$ -TPD für Probe  $x=0,5$  bei 500 °C höher als bei 700 °C zu sein (vergleiche Abbildung 4-5) und stünde damit im Widerspruch zu den Ergebnissen der Testreaktion. Allerdings muss man hierbei darauf hinweisen, dass die Ergebnisse nicht

normiert sind und von daher nicht untereinander verglichen werden sollten. Auch ist aus den NH<sub>3</sub>-TPD Verläufen keine Differenzierung zwischen Brønsted- und Lewis-Zentren möglich. Das heißt, eine sehr unterschiedliche Verteilung dieser Zentren kann ebenso ursächlich für diese Diskrepanz sein. Zum anderen zeigen die BET Oberflächen genau gegensätzliches Verhalten zu den Reaktionsumsätzen; sie sind nämlich bei den Proben am größten, wo die Umsätze am kleinsten sind und umgekehrt. Dieses Verhalten kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, dass nur eine kleine Anzahl an aktiven Zentren tatsächlich an der Reaktion beteiligt ist. Man sollte also, unabhängig von der Charakterisierung der Oberfläche, immer zwischen mittels Probe-Molekülen bestimmbar und katalytisch aktiven Zentren unterscheiden.<sup>[57]</sup> Somit ist die verwendete Testreaktion wichtiger Bestandteil der umfassenden Beschreibung des Katalysators.

#### 4.3.2. Hydrophenylierung von Ethylen

Als weitere, heterogen katalysierte Testreaktion wurde die Hydrophenylierung von Ethylen verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion die durch sehr starke Lewis-Säurezentren, wie sie sich zum Beispiel auf der Oberfläche von ACF befinden, katalysiert wird.<sup>[153]</sup> Dabei kommt es formal zur Addition der C-H Bindung eines Phenylrings an Ethylen und es entsteht Ethylbenzol als Hauptprodukt (Abbildung 4-8). Der entscheidende Schritt der Reaktion ist laut publiziertem Mechanismus die Aktivierung des Phenylrings unter Knüpfung einer C-C Bindung.<sup>[153]</sup>

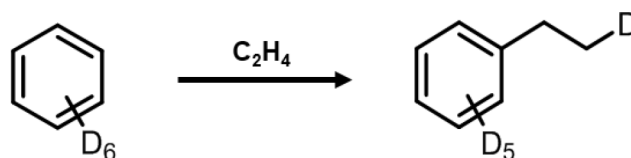


Abbildung 4-8: Reaktionsschema zur Synthese Ethylbenzol aus Benzol und Ethylen.

Für diese Reaktion wurden drei verschiedene F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben getestet. Dabei haben alle drei Katalysatoren einen F-Gehalt von  $x=0,25$ . Variiert wurde zum einen die Kalzinierungstemperatur (300 °C und 700 °C, vergleiche Tabelle 4-3). Diese beiden

Proben wurden unter komplett inerten Bedingungen gehandhabt, kamen also zu keinem Zeitpunkt in Kontakt mit der Luft. Zum anderen wurde eine dritte Probe nach der Kalzinierung bei 700 °C bewusst für 15 Minuten dem Kontakt mit Luft ausgesetzt (@ 700 °C + Luft). Zuletzt wurde noch ein kommerzielles  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenz getestet, das ebenfalls bei 700 °C im Vakuum kalziniert und unter inerten Bedingungen gehandhabt wurde.

*Tabelle 4-3: Übersicht über die Aktivität der getesteten Katalysatoren bei der Hydrophenylierung von Ethylen. Gezeigt ist der Reaktionsumsatz des Edukts nach entsprechender Reaktionszeit.*

Katalysator		Reaktionsumsatz	Reaktionszeit
F-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x = 0,25$ @ 300 °C	0 %	24 h
	$x = 0,25$ @ 700 °C	100 %	5 h
	$x = 0,25$ @ 700 °C + Luft	0 %	24 h
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0 %	24 h

Durch diesen Versuch kann grundsätzlich abgeschätzt werden, welchen Einfluss

- i) die Kalzinierungstemperatur (300 °C vs. 700 °C)
- ii) die Fluordotierung (F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und
- iii) der Luftkontakt (F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 vs. F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700-Luft)

auf die katalytische Aktivität bzw. die Lewis-Azidität der Proben haben. Vergleicht man die Reaktionsumsätze der Proben, dann wird sofort ersichtlich, dass lediglich F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 katalytisch aktiv gegenüber der Hydrophenylierung von Ethylen ist. Hier ist der volle Reaktionsumsatz nach spätestens fünf Stunden erreicht. Bei allen anderen getesteten Katalysatoren kommt es zu gar keinem Umsatz innerhalb der ersten 24 Stunden. In Bezug auf die oben formulierten Einflüsse, zeigen diese Ergebnisse, dass

- i) durch die Kalzinierung bei höheren Temperaturen, Lewis-Säurezentren gebildet werden und diese
- ii) im F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stärker sind als in vergleichbarem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und
- iii) der Kontakt mit Luft die Aktivität der Probe zerstört.

Allgemein geht man davon aus, dass koordinativ ungesättigte Sites (CUS) für die Lewis-Azidität verantwortlich sind.<sup>[52]</sup> Diese entstehen beim Erhitzen der Probe durch Dehydroxylierung von oberflächennahen OH-Gruppen. Mit 300 °C ist die Temperatur scheinbar noch nicht ausreichend hoch, um genügend bzw. genügend starke Zentren zu bilden; 700 °C hingegen sind ausreichend. Durch die anwesenden F-Atome im Material kommt es scheinbar lokal zu stärkerer Polarisierung, so dass infolge stärkere Lewis-Säurezentren entstehen.<sup>[5]</sup> Der Kontakt mit Luft führt allerdings dazu, dass die hochreaktiven Zentren mit Luftmolekülen, z.B. H<sub>2</sub>O reagieren. Damit kommt es vermutlich zu einer Rehydroxylierung der Oberfläche und einem „Ausheilen“ der koordinativ ungesättigten Sites wodurch die Aktivität verloren geht.<sup>[30]</sup> Um diese Prozesse auf molekularer Ebene aufzulösen, werden im folgenden Kapitel eine Reihe von MAS NMR Experimenten durchgeführt, um zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse beizutragen.

#### **4.4. Nachweis von katalytisch aktiven Zentren**

Die strukturellen Merkmale der F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen. Probe  $x=0,25$  @ 300 °C wurde im Kapitel 3.3 behandelt, allerdings wurde dort in Luft und nicht im Vakuum kalziniert. Dadurch ergeben sich kleine strukturelle Unterschiede, wie beispielsweise eine unterschiedliche Intensitätsverschiebung der Al-Spezies, die aber für die angeschlossene Diskussion unerheblich ist. Die Probe  $x=0,25$  @ 700 °C, wurde in Kapitel 4.1 behandelt. Die Auswirkung des Luftkontakts auf strukturelle Merkmale ist vernachlässigbar, wird in diesem Kapitel aber noch einmal demonstriert, da es auf molekularer Ebene erhebliche Auswirkungen haben kann, wie durch den Verlust der katalytischen Aktivität deutlich wird.

Durch die Anwendung von verschiedenen NMR Methoden lassen sich die Ergebnisse, die im vorigen Kapitel besprochen wurden, vertiefend diskutieren. Zunächst wurde Probe  $x=0,25$  @ 300 °C untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Experimente gewählt. Zum einen ein klassisches „single pulse“ <sup>27</sup>Al MAS NMR Spektrum, das alle

in der Probe vorhandenen  $^{27}\text{Al}$  Spezies repräsentiert. Zum anderen ein  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektrum, indem nur Al-Spezies erfasst werden können, die überhaupt in räumlicher Nähe zum angeregten Proton stehen. Das „single pulse“ Spektrum zeigt drei eindeutig aufgelöste Signale, die zur sechsfach ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Sites:  $\sim 15$  ppm), fünffach ( $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites:  $\sim 35$  ppm) und vierfach Koordination ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites:  $\sim 70$  ppm) von Aluminium gehören (Abbildung 4-9). Wie bereits zuvor mehrfach besprochen, ist die gleichzeitige Anwesenheit von allen drei Spezies in einer Probe ein charakteristisches Merkmal für amorphes Aluminiumoxid bzw. -hydroxid.<sup>[28,45]</sup> Entsprechend zeigt die Probe im XRD auch keine Reflexe. Die relativen Intensitäten der Spezies sind in etwa gleich.

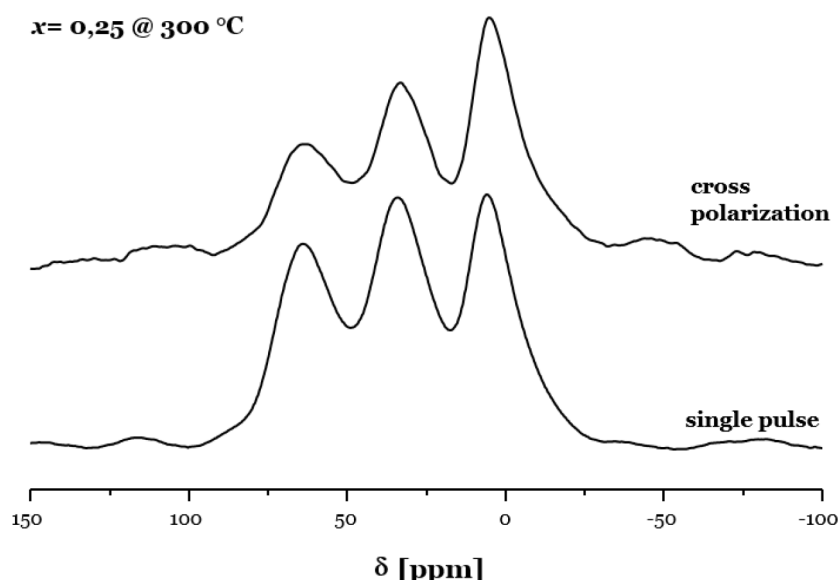


Abbildung 4-9: Direkt angeregtes „single pulse“  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum (unten) und  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektrum (oben) von Probe  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ ,  $x= 0,25$  @  $300^\circ\text{C}$ .

Im zugehörigen  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS Spektrum der Probe sind ebenfalls alle drei Spezies sichtbar. Allerdings scheint hier die Intensitätsverteilung der Spezies abgestuft zu sein und zwar mit  $\text{Al}^{\text{VI}} > \text{Al}^{\text{V}} > \text{Al}^{\text{IV}}$ . Für diese abweichenden Intensitäten je nach Experimentart, trotz gleicher Probe, gibt es zwei Erklärungsansätze. Einerseits muss man berücksichtigen, dass CP Experimente nicht quantitativ sind, da verschiedene Spezies unterschiedliche Signaltransfereffizienz haben können. Andererseits kann

diese abgeschwächte Signalintensität mit dem thermischen Verhalten der Probe erklärt werden. Wie in Kapitel 3.3 besprochen, führt das Erhitzen schon bei sehr geringen Temperaturen zur Dehydroxylierung der Probe. Diese ist verknüpft mit der Evolution von fünf- und vierfach koordinierten Al-Spezies. Allerdings haben solche unterkoordinierten Al-Spezies entsprechend geringere OH-Konzentration und müssen im CP Spektrum automatisch eine abgeschwächte Intensität zeigen. Eine wichtige Erkenntnis dieser Ergebnisse ist auch, dass in Probe  $x=0,25$  @ 300 °C die OH-Gruppen verteilt vorliegen; sie sich also im Bulk und an der Oberfläche befinden. Man kann also, spektroskopisch gesehen, keine Unterscheidung vornehmen. Ebenso muss man festhalten, dass trotz der hohen Anteile an  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites, die Probe nicht katalytisch aktiv ist. Damit wird eindeutig gezeigt, dass die Gleichsetzung von (vor allem)  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites mit CUS und abgeleitet davon, mit katalytischer Aktivität, nicht automatisch standhält.<sup>[62]</sup> Man kann also festhalten, dass für diese Probe wahrscheinlich keine CUS auf der Oberfläche anwesend sind und selbst wenn, dann wäre es spektroskopisch nicht möglich, diese sauber aufzulösen.

Von der katalytisch aktiven Probe ( $x=0,25$  @ 700 °C) und der Probe, die mit Luft in Kontakt gekommen ist (@ 700 °C + Luft) wurden ebenfalls je ein „single pulse“ und ein  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektrum aufgenommen. Die „single pulse“ Spektren repräsentieren wiederum alle anregbaren Al-Spezies in den Proben. Sie sind in Abbildung 4-10 gezeigt. Die Abbildung enthält außerdem noch zum Vergleich das „single pulse“ Spektrum einer  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe, die ebenfalls unter inerten Bedingungen bei 700 °C kalziniert wurde. Man erkennt, dass es bei allen drei Proben zwei charakteristische Signalgruppen gibt, die für  $\text{Al}^{\text{VI}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Spezies stehen. Erwartungsgemäß ist im Spektrum keine Änderung durch den Kontakt mit Luft zu beobachten. Da diese Spektren im Vergleich zu Abbildung 4-2 mit einem 600 MHz anstelle eines 400 MHz Spektrometers aufgenommen wurden, ergibt sich eine deutlich bessere spektrale Auflösung. Die beiden Signale sind voneinander getrennt und man kann eindeutig erkennen, dass in keiner der Proben ein Signal für  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Spezies aufgenommen wird. Da vor allem  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites charakteristisch für amorphes

Aluminiumoxid sind, kann seine Anwesenheit hier eindeutig ausgeschlossen werden.<sup>[42,45,46]</sup>

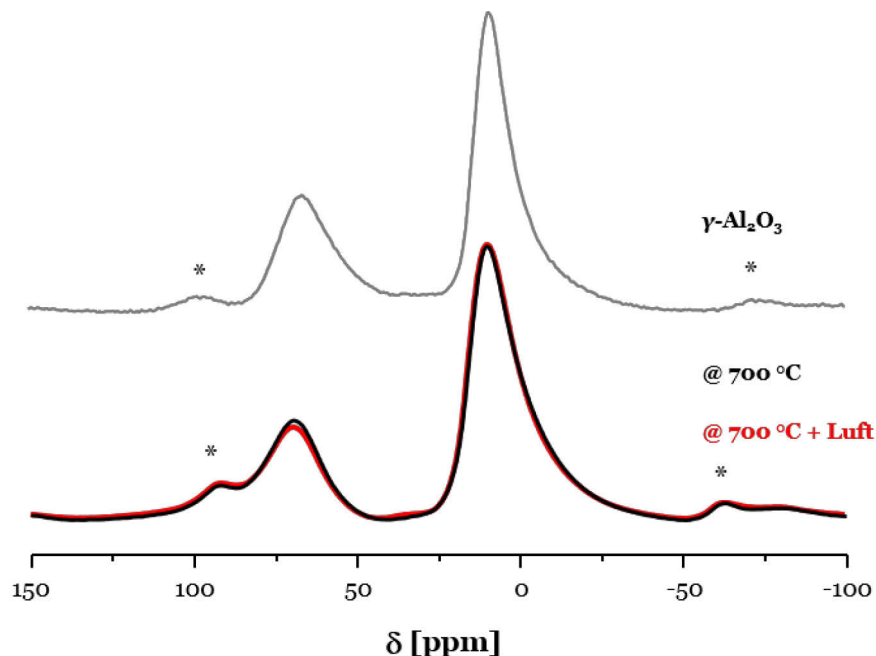


Abbildung 4-10: <sup>27</sup>Al MAS NMR Spektren der Proben F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x = 0,25 @ 700 °C (schwarz) und @ 700 °C + Luft (rot). Als Vergleich ist das Spektrum von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezeigt.

Informationen über die Oberfläche der Probe können die beiden <sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al CP MAS NMR Spektren geben. In Abbildung 4-11 ist auf der linken Seite das Spektrum der Probe, die unter inerten Bedingungen gehandhabt wurde, gezeigt. Es handelt sich hierbei um die katalytisch aktive Probe. Da diese Probe im Vakuum bei 700 °C kalziniert wurde, ist die Gesamtkonzentration an Protonen gering. Allerdings ist belegt, dass in Übergangsaluminiumoxiden OH-Gruppen bis über 800 °C an der Oberfläche erhalten bleiben.<sup>[64,65,156]</sup> Entsprechend kann man, trotz schlechtem Signal-Rausch Verhältnis, ein aufgelöstes Spektrum mit Signalgruppen für Al<sup>VI</sup>- (6 ppm), Al<sup>V</sup>- (32 ppm) und Al<sup>IV</sup>-Sites (65 ppm) erkennen. Während die Al<sup>VI</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Spezies, charakteristisch im Bulk von Übergangsaluminiumoxid auftreten, ist das Vorhandensein von Al<sup>V</sup>-Sites nicht typisch. Außerdem wurden diese Sites nicht im „single pulse“ Experiment beobachtet, was die Vermutung nahelegt, dass diese Spezies nur an der Oberfläche vorkommen.



Da die Probe katalytisch aktiv ist, sollten sich auch aktive Spezies auf ihrer Oberfläche befinden, die in Form von CUS auftreten. Als koordinativ ungesättigte Sites sollte man grundsätzlich alle Spezies ansehen, die nicht die Koordinationszahl sechs besitzen. In diesem Fall trifft das für  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -koordinierte Spezies zu (Abbildung 4-11).

Betrachtet man die fünffach koordinierten Sites, so wurde ihre Präsenz auf der Oberfläche bereits in früheren Arbeiten beobachtet.<sup>[62,97,133,157]</sup> Allerdings wurde in diesen Arbeiten nur konventionelles  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR verwendet, mit der eine exakte Unterscheidung von Oberflächenspezies technisch nicht möglich ist. Da diese Spezies nicht zur Struktur von Übergangsaluminiumoxiden gehören, ist es trotzdem plausibel, dass sie sich auf der Oberfläche befinden. Problematisch an der Betrachtung ist allerdings, wie hier gezeigt, dass ebenso  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites als CUS auf der Oberfläche auftreten können. Da diese genauso im Bulk auftreten, lässt sich dann keine Unterscheidung mehr vornehmen. Damit besteht im Prinzip dasselbe Problem wie bei Probe  $x=0,25$  @  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vgl. Diskussion Abbildung 4-9). Gestützt werden diese Annahmen auch durch das Modell von Knözinger und Ratnasamy, die nur die Präsenz von  $\text{Al}^{\text{III}}$  und  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites auf der Oberfläche von entwässerten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Oberflächen vorhersehen.<sup>[58]</sup> Die vorliegenden Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass durchaus  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites als katalytisch aktive Spezies auf der Oberfläche von aluminiumoxidbasierten Katalysatoren existieren können. Ihr Entstehen ist hinreichend durch den in Kapitel 3.3 besprochenen Mechanismus erklärt. Zusätzlich haben eine Reihe von theoretischen Arbeiten die Präsenz von  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites auf dehydratisierten Oberflächen bestätigt.<sup>[158–160]</sup>

Festhalten sollte man auch, dass das CP Spektrum von Probe  $x=0,25$  @  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein Signal für mögliche  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Spezies zeigt. Auch sind bisher keine experimentellen Arbeiten bekannt, in denen ein solches Signal aufgezeichnet wurde. Ihre Existenz auf dehydratisierten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Oberflächen ist trotzdem mehrfach durch empirische und rechenbasierte Modelle vorhergesagt.<sup>[57,58]</sup> Eine mögliche Erklärung für das Fehlen wurde kürzlich von Wischert *et al.* gegeben, die in ihrer Arbeit verschiedene spektrale Parameter dieser  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Spezies berechnet haben.<sup>[50]</sup> Demnach sind die quadrupolaren

Kopplungskonstanten von  $\text{Al}^{\text{III}}$  so groß ( $>20$  MHz), dass es selbst in äußerst hohen magnetischen Feldern zu extremer Linienverbreiterung kommt. Dadurch ist es mit den derzeitigen, technischen Möglichkeiten nicht möglich diese Spezies zu detektieren.

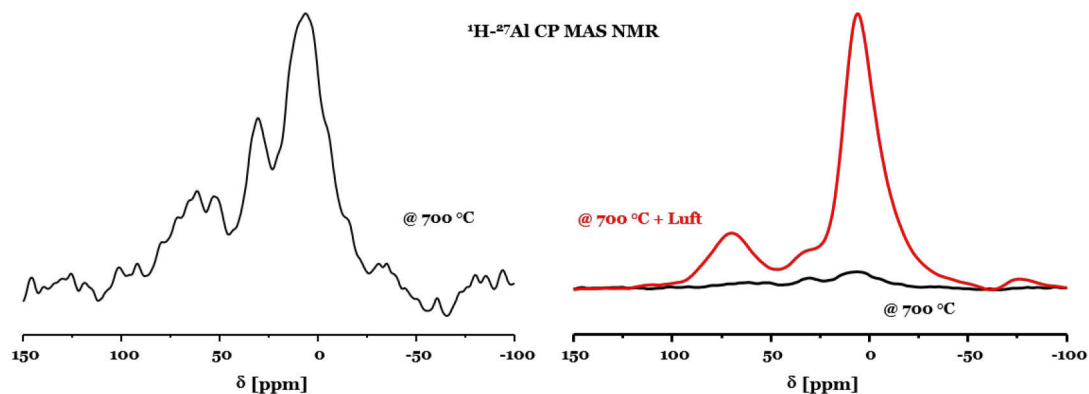


Abbildung 4-11: Gezeigt sind mehrere  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektren der Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3, x=0,25$ . Auf der linken Seite ist das Spektrum vor Luftkontakt gezeigt (Probe @  $700^\circ\text{C}$ ). Auf der rechten Seite ist das Spektrum der Probe @  $700^\circ\text{C}$  nochmals abgebildet (schwarze Linie) und als Vergleich das Spektrum der Probe nach Luftkontakt (@  $700^\circ\text{C}$  + Luft, rote Linie). Die Intensitäten wurden auf die Anzahl der Scans normiert, sind also direkt miteinander vergleichbar.

Auf der rechten Seite in Abbildung 4-11 sind die  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektren von beiden Proben (@  $700^\circ\text{C}$  und @  $700^\circ\text{C}$  + Luft) gezeigt. Die Spektren wurden auf dieselbe Anzahl von Scans normiert; die Intensitäten sind also direkt miteinander vergleichbar. Es wird sofort ersichtlich, dass der Kontakt mit Luft zu einer drastischen Veränderung der beiden Spektren führt. Veränderungen, die in den „single pulse“ Spektren der beiden Proben überhaupt nicht erkennbar waren (vgl. Abbildung 4-10). Von daher unterstreicht dieses Ergebnis noch einmal, dass über die CP MAS NMR Experimente in diesem Fall ausschließlich die Oberfläche der Proben beobachtet wird. Man erkennt, dass der Kontakt mit Luft für 15 Minuten zu einem drastischen Anstieg der Signalintensitäten bei 6 ppm ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) und 65 ppm ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) führt, während das Signal für  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites (32 ppm) nur in viel geringerem Maße ansteigt. Damit kommt es zu einer deutlichen Umstrukturierung der Oberfläche, die durch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen verursacht wird.

Diese Annahme wird ebenfalls durch die Ergebnisse der zugehörigen  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren der Proben gestützt (Abbildung 4-12), in denen der Intensitätszuwachs direkt veranschaulicht ist. Die katalytisch aktive Probe (@ 700 °C), zeigt insgesamt sehr schwache Signale zwischen 1,0 und 1,9 ppm; ein charakteristischer Bereich für verbrückende Al-OH Einheiten in Übergangsaluminiumoxiden wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[64,161]</sup> Die belüftete Probe hingegen zeigt ein ausgeprägtes Signal bei 4,5 ppm und eine Signalschulter bei 1,5 ppm. Das Signal bei 4,5 ppm kann Wasser zugeordnet werden, das an der Oberfläche der Probe adsorbiert ist.<sup>[103]</sup> Das Signal für die verbrückenden Al-OH Einheiten bei 1,5 ppm hingegen steigt in geringerem Maße an. Es werden durch den Kontakt mit Luft also in erster Linie  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle an der Oberfläche adsorbiert. Die Rehydroxylierung der Oberfläche hingegen scheint entweder in geringerem Maße abzulaufen bzw. ihr kinetischer Verlauf ist langsamer, da nur 15 Minuten Kontakt mit Luft bestand und anschließend gemessen wurde.

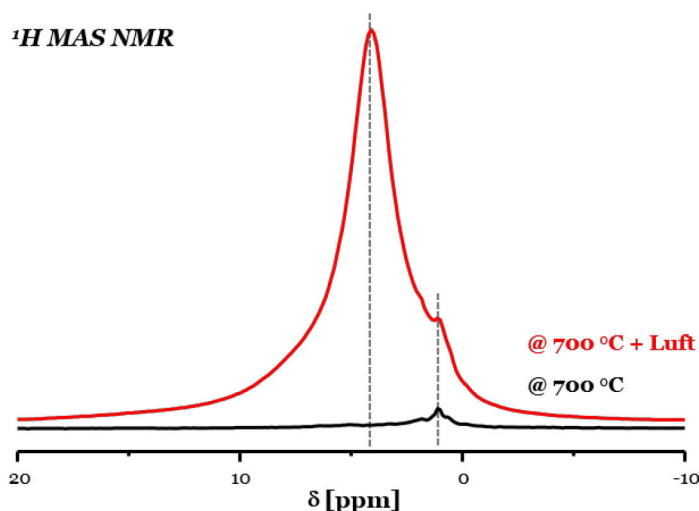


Abbildung 4-12:  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren der Proben  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$  vor (@ 700°C, schwarze Linie) und nach Luftkontakt (@ 700 °C + Luft, rote Linie). Die Intensitäten sind auf die Anzahl der Scans normiert und dadurch direkt vergleichbar.

Die hochgradig dehydratisierte und katalytisch aktive Probe (@ 700 C) besitzt eine metastabile Oberfläche, die bei Luftkontakt ihre Aktivität verliert.<sup>[57,60]</sup> Dieser Vorgang lässt sich erklären, wenn man berücksichtigt, dass koordinativ ungesättigte Sites (CUS) für die Lewis-Aktivität des Katalysators verantwortlich sind.<sup>[62,63]</sup> Kommt

---

es zum Kontakt mit Luft, werden H<sub>2</sub>O Moleküle adsorbiert und die Zentren verlieren ihre Aktivität. Dabei kann es auch zur dissoziativen Adsorption bzw. Hydroxylierung kommen.<sup>[52]</sup> Infolgedessen kommt es zu einem starken Anstieg der Intensitäten im CP Spektrum von Probe @ 700 °C + Luft. Dabei werden vor allem Al<sup>VI</sup>- und Al<sup>IV</sup>-Sites gebildet, die auf der hydratisierten Oberfläche scheinbar eine höhere Stabilität besitzen. Die Verteilung der Intensitäten entspricht jetzt auch vielmehr den tatsächlichen Verhältnissen im Bulk (vgl. Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11). Betrachtet man das populäre Modell von Knözinger und Ratnasamy, die die ausschließliche Anwesenheit von sechs- und vierfach koordinierten Spezies auf der hydratisierten und thermodynamisch stabilen Oberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhergesagt haben, dann gibt es hier eine weitgehende Übereinstimmung.<sup>[58]</sup> Allerdings verbleiben in der belüfteten Probe geringe Mengen an Al<sup>V</sup>-Sites, die darauf hinweisen, dass die vermessene Probe vom idealisierten Modell einer stabilen Oberfläche abweicht. Trotzdem sollte man festhalten, dass diese Al<sup>V</sup>-Sites, aufgrund mangelnder katalytischer Aktivität, nicht als CUS bezeichnet werden sollten, und das, obwohl sie an der Oberfläche liegen.

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit neuartigen fluordotierten Aluminium(hydr)oxiden, die umfassend in Bezug auf strukturelle und katalytische Eigenschaften untersucht wurden. Dazu wurde zunächst ein Syntheseprotokoll zur kontrollierten Synthese von F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen erarbeitet. Anschließend wurden diese Phasen charakterisiert, ihr thermisches Verhalten und ihre Wechselwirkung mit atmosphärischem H<sub>2</sub>O betrachtet und der Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf das Produkt evaluiert. Ausgehend von den F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen wurde die Herstellung der F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben über Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen und Atmosphären untersucht. Die so hergestellten F-dotierten Aluminiumoxide wurden umfassend auf ihre spezifischen Oberflächeneigenschaften und ihre katalytische Aktivität geprüft. Darüber hinaus wurden katalytisch aktive Oberflächen mit nicht aktiven Oberflächen verglichen, wodurch reaktive Spezies nachgewiesen werden konnten.

Die Synthese von F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen wurde über ein angepasstes dreistufiges Sol-Gel Verfahren realisiert. Der erste Reaktionsschritt ist dabei die Fluorierung von Aluminium-*sec*-butoxid durch alkoholische HF-Lösung und identisch zum Verfahren bei der fluorolytischen Sol-Gel Synthese. In dieser Arbeit wurden allerdings deutlich geringere Fluorgehalte ( $x = 0,1 - 0,5$ ) verwendet. Der zweite Reaktionsschritt bezieht sich auf die Hydrolyse der verbleibenden Alkoxidreste. Dabei wurde stets mit überschüssigen Anteilen H<sub>2</sub>O gearbeitet (meist zehn Äquivalente), um eine vollständige Hydrolyse und geringe Restkohlenstoffgehalte zu gewährleisten. Im dritten Schritt wurde das Gel behutsam bei Raumtemperatur an der Luft ausgetrocknet, um eine anteilige Dehydroxylierung zu verhindern. Der Restkohlenstoffgehalt wurde durch dieses Verfahren ebenfalls verringert. Der zweite und dritte Reaktionsschritt haben dabei eindeutige Verwandtschaft zur sogenannten Yoldas-Synthese.

Die so hergestellten F-Al(OH)<sub>3</sub>-Phasen sind typischerweise nanopartikuläre und röntgenamorphe Materialien, die große spezifische Oberflächen aufweisen und bei Luftkontakt große Mengen an H<sub>2</sub>O adsorbieren. Eine Ausbildung von (teil)kristallinen

---

Phasen konnte unter den herkömmlichen Bedingungen nicht beobachtet werden. Eine thermodynamisch kontrollierte Ausmittlung des Systems bleibt unter diesen Umständen also unterdrückt. Dies kann eindeutig auf die Zugabe von HF-Lösung und die daraus resultierende Störung der Ausbildung geordneter Strukturen zurückgeführt werden, da ohne HF Zugabe nanokristallines Böhmit gebildet wird. Führt man die Alterung des Gels allerdings bei erhöhtem Druck und Temperatur im Autoklav durch, kommt es unter gewissen Bedingungen zur Ausbildung einer kristallinen Phase, die hohe Verwandtschaft zu den Aluminium(tri)hydroxiden, vor allem zu Doyleit, zeigt.

Über das erarbeitete Verfahren war es zudem möglich, die Fluoridanteile im  $F\text{-Al(OH)}_3$  präzise einzustellen und die Abhängigkeit von Eigenschaften wie z.B. der spezifischen Oberfläche der Proben mit dem Fluoridgehalt zu verknüpfen. Im Vergleich zu identisch hergestellten, aber nicht-dotierten Proben zeigt  $F\text{-Al(OH)}_3$  zunächst größere spezifische Oberflächen ( $415$  vs.  $373 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Mit steigender Fluordotierung kommt es dann allerdings zu einer eindeutigen Verringerung der Oberfläche von  $415 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bei  $x=0,1$  zu  $345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bei  $x=0,5$ .

Unverkennbares Merkmal der hergestellten Proben ist aber die bei äußerst geringen Temperaturen beginnende Dehydroxylierung. Diese kann schon unterhalb von  $80^\circ\text{C}$  beobachtet werden und äußert sich in drastischen strukturellen Änderungen der Probe. Diese strukturellen Änderungen konnten durch diverse MAS NMR spektroskopische Untersuchungen auf lokaler Ebene sehr detailliert aufgezeichnet werden. Im Kern der Untersuchungen stand dabei Aluminium, das durch die Dehydroxylierung seine normale Koordinationszahl von  $\text{CN}=6$  zu  $\text{CN}=5$  bzw.  $\text{CN}=4$  verringert. Dieses Verhalten ist untypisch und wird in verwandten kristallinen Systemen nicht beobachtet und ist somit charakteristisch für die hier hergestellten amorphen  $F\text{-Al(OH)}_3$ -Phasen. Über die Verknüpfung von  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{17}\text{O}$  MAS NMR konnte der Reaktionsweg der Dehydroxylierung weitestgehend aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass pro abgespalteter  $\text{H}_2\text{O}$ -Einheit die durchschnittliche Koordinationszahl des Aluminiums um  $\Delta\text{CN}=-1$  verringert wird. Diese Änderung geht mit einer grundsätzlichen Erhöhung der Koordinationszahl des Sauerstoffs einher, die von  $\text{CN}=2$  auf  $\text{CN}=3$

steigt. Außerdem kommt es durch die Dehydroxylierung zur Bildung von erheblichen Anteilen terminaler F-Sites. Die Dehydroxylierung ist bei etwa 300 °C weitestgehend abgeschlossen. Bei diesen Temperaturen besitzen die untersuchten Proben mit etwa 15 % nur noch sehr geringe Anteile der ursprünglichen  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Spezies. Hingegen zeigen  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Einheiten mit jeweils über 40 % relativem Anteil sehr hohe Intensitäten. Dieses Verhalten ist bemerkenswert und vergleichbar hohe Intensitäten dieser unterkoordinierten Sites wurden bisher nur in amorphen Aluminiumoxiden beobachtet, die über Gasphasenabscheidungsmethoden hergestellt wurden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die relative Intensität der unterkoordinierten Al-Spezies durch einen steigenden F-Anteil der Probe verringert werden kann. Allgemein nimmt die Affinität zur Bildung von unterkoordinierten Sites ab, wenn sich Fluorid in der Koordinationssphäre befindet. Dies ist ein Trend, der durch das ausschließliche Auftreten der Koordinationszahl  $\text{CN}=6$  in sämtlichen Aluminiumfluoriden bestätigt wird.

Ein weiteres beobachtetes Phänomen ist die Rehydroxylierung der Proben, wenn sie unter Luft gelagert werden. Sie verläuft dabei in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre unterschiedlich schnell, ist nach ausreichender Zeit mehr oder weniger vollständig und geht einher mit der nahezu vollständigen Wiederherstellung der ursprünglichen Koordinationsverhältnisse innerhalb der Probe. Somit ist die Dehydroxylierung der amorphen  $\text{F-Al(OH)}_3$  reversibel. Ein Vorgang, der in herkömmlichen, kristallinen Aluminiumoxiden gar nicht oder nur in viel geringerem Ausmaß beobachtet werden kann.

Über das Kalzinieren des  $\text{F-Al(OH)}_3$  im Vakuum und bei Temperaturen von 500 °C bzw. 700 °C wurden F-dotierte Aluminiumoxide, mit zum „Präkursor“ äquivalenten Anteilen Fluorid, hergestellt. Dabei ist der Einsatz von Vakuum entscheidend, da Fluorid sonst durch Pyrohydrolyse infolge HF-Bildung verloren geht. Die so hergestellten  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen sind im Gegensatz zum  $\text{F-Al(OH)}_3$  schwach kristallin und zeigen strukturelle Verwandtschaft zu den metastabilen Übergangsaluminiumoxiden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dabei können zwischen  $x=0,25$

---

und  $x = 0,5$  Äquivalente Fluorid in die Phase eindotiert werden, ohne dass es zu nennenswerten Veränderungen der Phase kommt. Jedoch bewirkt ein steigender F-Gehalt ein erhöhtes Maß an struktureller Störung, der durch signifikante Anteile an  $\text{Al}^{\text{V}}$ -Sites dokumentiert ist. Es konnte gezeigt werden, dass Fluorid in den untersuchten Phasen über die Probe fein verteilt vorliegt. Das Limit von Dotierung und Kalzinierung wurde bei  $x = 0,5$  und  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht, wo es zur Segregation eines kleinen Anteils des Fluorids und zur Formierung einer  $\alpha\text{-AlF}_3$ -Phase kam. Bezogen auf die Morphologie, bewirken sowohl erhöhte F-Anteile, als auch eine höhere Kalzinierungstemperatur jeweils eine Verringerung der spezifischen Oberfläche und einen stärker mesoporösen Charakter der Proben.

Der Einfluss der beiden Parameter, F-Gehalt und Kalzinierungstemperatur, kann aber vor allem deutlich über die Veränderung der Oberflächeneigenschaften dokumentiert werden. Bei einer Kalzinierungstemperatur von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem F-Gehalt von  $x = 0,25$  werden scheinbar keine Brønsted-Säurezentren auf der Oberfläche generiert. Verändert man nun aber einen der beiden Parameter, also entweder Kalzinierung bei  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder F-Gehalt auf  $x = 0,5$ , lassen sich in beiden Fällen signifikante Mengen von stark adsorbierenden Brønsted-Säurezentren nachweisen. Die Entstehung dieser Zentren ist eng verknüpft mit der Polarisierung von benachbarten Al-Zentren, die durch beide Faktoren verstärkt wird. Stark polarisierte Al-Zentren auf der Oberfläche sind ebenfalls für die Lewis-Säureaktivität der Proben verantwortlich und erreichen ein Maximum bei einer Kalzinierungstemperatur von  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Diese Eigenschaften korrelieren mit der katalytischen Aktivität der Proben, die in zwei charakteristischen Testreaktionen getestet wurde. Bei der Zyklisierung von Citronellal sind Brønsted-Säurezentren entscheidend für den Reaktionsumsatz. Entsprechend wird der höchste Reaktionsumsatz bei  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $x = 0,5$  beobachtet.

Bei der Hydrophenylierung von Ethylen sind hingegen stark saure Lewis-Zentren notwendig, um die Reaktion in ausreichendem Maße zu katalysieren. Hier konnte nachgewiesen werden, dass vor allem hohe Kalzinierungstemperaturen von  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  entscheidend für die Ausbildung dieser Zentren sind. Außerdem wurde gezeigt, dass



die stark sauren Lewis-Zentren äußerst luftempfindlich sind und ihre katalytische Aktivität komplett einbüßen. Über oberflächenselektive MAS NMR Methoden konnte die Probe in den beiden Zuständen aktiv vs. nicht aktiv beobachtet werden. Dabei wurde nachgewiesen, dass sich im aktiven Zustand hohe relative Anteile an  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Zentren auf der Oberfläche befinden. Diese Zentren können als koordinativ ungesättigte Sites angesehen werden, die verantwortlich für die katalytische Aktivität der Probe sind. Kommt es zum Kontakt mit Luft, werden in kurzer Zeit größere Menge  $\text{H}_2\text{O}$  auf der Oberfläche adsorbiert. Koordinativ ungesättigte Sites werden durch die Wechselwirkung geblockt und es kommt zur dissoziativen Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  an aktiven Al-Zentren. Dadurch entstehen vor allem koordinativ gesättigte und hydroxylierte  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Spezies, die katalytisch nicht aktiv sind.

Als Fazit lässt sich herausstellen, dass mit der vorliegenden Arbeit erstmals fluordotierte Aluminiumhydroxide hergestellt wurden. Dabei wurde ein neuer Syntheseweg etabliert, der es ermöglicht den Fluorgehalt der Proben exakt zu kontrollieren. Die so hergestellten  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$  zeigen eine Reihe von interessanten Eigenschaften. Herausragendes Strukturmerkmal der Proben ist die Anwesenheit von  $\text{Al}^{\text{V}}$ - und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Sites. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit dieser Spezies ausschließlich in amorphen Aluminiumhydroxidsystemen beobachtet wird und somit ein charakteristisches Merkmal ist. Ebenfalls ein Verdienst dieser Arbeit sind die Beobachtungen zum thermischen Verhalten der  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$ . Die Dehydroxylierung bei sehr geringen Temperaturen, ihre Verknüpfung mit der Evolution von unterkoordinierten Al-Spezies und die Aufklärung des Reaktionswegs, sind in dieser Gesamtheit bisher nicht beschrieben worden und verdeutlichen das Wissensdefizit auf dem Gebiet von amorphen Aluminiumhydroxiden und verwandten Systemen. Die synthetisierten  $\text{F-Al}(\text{OH})_3$  dienen auch als Präkursormaterialien zur Herstellung von fluordotiertem Aluminiumoxid. Herausstechendes Merkmal dieser  $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen ist ihre gute und vor allem kontrollierbare katalytische Aktivität. Diese begründet sich in ihrem einzigartigen Syntheseweg, der im Gegensatz zu herkömmlichem, fluoriertem Aluminiumoxid, nicht über Gasphasenfluorierung sondern quasi über eine intrinsische Fluorierung der Phase verläuft. Dadurch liegt Fluorid in kontrollierten Mengen und

---

über die Probe fein verteilt vor. In diesem Zuge konnte auch die Bildung von Brønsted-Zentren auf der Oberfläche gesteuert und ihr Bildungsmechanismus genauer beleuchtet und verstanden werden. Ein besseres Verständnis zur katalytischen Lewis-Aktivität der Probe und von Übergangsaluminiumoxiden im Allgemeinen konnte durch die direkte Beobachtung der aktiven Oberfläche erreicht werden. Hier wurden reaktive und koordinativ ungesättigte Al-Sites beobachtet, die durch den Kontakt mit Luft zerstört werden und dadurch die katalytische Aktivität der Probe verloren geht.

Die wissenschaftliche Relevanz der vorgestellten Ergebnisse wird nochmals durch das Vorliegen von drei Publikationen in unterschiedlichen, international relevanten Fachjournalen unterstrichen. In diesen Publikationen wurden jeweils Teile der Ergebnisse dieser Arbeit veröffentlicht und diskutiert. Eine vierte Publikation ist für die Veröffentlichung geplant.

**“Thermal Evolution of 4- and 5-fold Coordinated Al-Sites in Aluminum Hydroxide Fluorides with Low Fluorination Degree“**

L. Ahrem, G. Scholz, R. Bertram, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9236-9244.

**“Direct Observation of Coordinatively Unsaturated Sites on the Surface of a Fluoride-Doped Alumina Catalyst”**

L. Ahrem, G. Scholz, T. Gutmann, B. Calvo, G. Buntkowsky, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12206-12213.

**“A Novel Fluoride-Doped Aluminium Oxide Catalyst with Tunable Brønsted and Lewis Acidity”**

L. Ahrem, J. Wolf, G. Scholz, E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1404-1413.

**“The Rehydration Behavior of Amorphous F-doped Alumina”**

L. Ahrem, G. Scholz, E. Kemnitz, *in Vorbereitung*

## 6. Methoden und experimenteller Teil

### 6.1. Methoden

#### 6.1.1. Festkörper NMR Spektroskopie

Die Festkörper NMR Spektroskopie eignet sich im Gegensatz zu Methoden wie XRD oder IR Spektroskopie sehr gut zur Untersuchung von ungeordneten, amorphen Stoffen. Die Untersuchung bezieht sich dabei auf alle im Festkörper vorhandenen NMR-aktiven Kerne, deren elektronische Umgebung starken Einfluss auf die Resonanzbedingungen hat und somit leicht unterscheidbare Signale liefern kann. Zusätzliche Aussagen werden durch die direkte Proportionalität der angeregten Kerne zur aufgezeichneten Signalintensität ermöglicht. Voraussetzung für eine Kernresonanz und somit die Untersuchung mittels NMR Spektroskopie ist ein insgesamt ungepaarter Kernspin ( $I \neq 0$ ) des entsprechenden Elements. Diese Voraussetzung erfüllen alle Kerne, die keine gerade Anzahl an Protonen oder Neutronen besitzen.

Wird nun ein äußeres Magnetfeld ( $B_0$ ) angelegt, kommt es zur energetischen Aufspaltung der Spinniveaus ( $2I+1$  Zustände). Die entsprechenden Energien der Niveaus ergeben sich aus der Gleichung

$$E = m_I \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

wobei  $m_I$  die Kernspinquantenzahl ist und  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Korns. Unter Berücksichtigung der Anregungsbedingung

$$\Delta E = h\nu$$

ergibt sich die Resonanzbedingung bzw. Lamorfrequenz ( $\nu_L$ ) des Korns

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Die Lamorfrequenz beschreibt dabei die Präzession der Kerne um die Richtung der Magnetfeldachse. Da die verschiedenen Kernspinniveaus statistisch besetzt sind

---

(Boltzmann-Verteilung) entsteht im Magnetfeld eine makroskopische Magnetisierung ( $M_0$ ), die ebenfalls in Richtung des Magnetfeldvektors gerichtet ist (häufig als z-Richtung definiert). Diese Wechselwirkung mit dem externen, statischen Magnetfeld ( $B_0$ ), wird als Zeeman Wechselwirkung ( $H_Z$ ) bezeichnet.

Die chemische Verschiebung entsteht durch den abschirmenden Effekt der umgebenden Elektronen auf den Kern. Dadurch wirkt auf den Kern ein leicht verändertes magnetisches Feld ( $B_{eff}$ ). Im Festkörper muss man grundsätzlich beachten, dass sich die chemische Verschiebung aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil zusammensetzt. Hier besteht keine freie Beweglichkeit der Moleküle, so dass sich der anisotrope Anteil nicht automatisch ausmittelt. In der Praxis lässt sich dieses „Problem“ allerdings durch den Einsatz des „magic angle spinning“ (MAS) eliminieren bzw. stark zurückdrängen (Erklärung siehe unten), so dass der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung isoliert gemessen werden kann.

Es gilt die Gleichung:

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0$$

Dabei steht  $\sigma$  für die Abschirmungskonstante. Entsprechend ändert sich auch die Resonanzbedingung zu

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma_i)$$

Die Anregungsfrequenz ändert sich also in Abhängigkeit zur Abschirmung am Kern. Dadurch wird es möglich die Lage eines detektierten Signals auf die chemische Umgebung des betrachteten Kerns zu beziehen. In der Praxis wird die isotrope chemische Verschiebung ( $\delta$ ) auf eine geeignete Referenzsubstanz bezogen:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6$$

Der Vorteil bei dieser Darstellungsmethode ist, dass die chemische Verschiebung dadurch nicht mehr vom Magnetfeld des verwendeten Spektrometers abhängig ist und vergleichbar wird.

Da durch die Zeeman-Aufspaltung  $2I+1$  Energieniveaus entstehen, muss für Kerne mit einem Kernspin  $I > 1/2$  wie z.B.  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) zusätzlich berücksichtigt werden, dass mehrere Übergänge (Zentral- und Satellitenübergänge) im Spektrum sichtbar sein können. Außerdem besitzen diese Kerne ein Quadrupolmoment, da die Ladungsverteilung im Kern nicht mehr sphärisch (kugelsymmetrisch) ist. Das Quadrupolmoment wechselwirkt mit elektrischen Feldgradienten (EFG), die durch asymmetrische Ladungsverteilungen am Zentralatom entstehen. Grundsätzlich kann die Wechselwirkung über die quadrupolare Kopplungskonstante ( $C_Q$ ) und einen Asymmetrieparameter ( $\eta_Q$ ) beschrieben werden. In perfekt symmetrischen Kernumgebungen wie z.B. einem regulären Oktaeder oder Tetraeder existiert kein EFG und die Kopplungskonstante wird  $C_Q = 0$ . Somit hat die chemische Umgebung großen Einfluss auf die Signalform bei der NMR Spektroskopie von Quadrupolkernen. Die in dieser Arbeit untersuchten röntgenamorphen oder strukturell stark gestörten Festkörper, zeigen natürlich größere Abweichung zur einer idealsymmetrischen räumlichen Umgebung. Durch diese Verteilung von Bindungslängen und -winkeln variieren auch die jeweiligen EFG der Spezies. Dadurch entsteht im  $^{27}\text{Al}$  NMR eine charakteristische Signalform mit einem steilen Anstieg im tiefen Feld und einem langsamen, asymmetrischen Abfall im Hochfeldbereich, die durch das „Czjzek-Modell“ beschrieben werden kann.

Neben diesen Wechselwirkungen treten eine Reihe weiterer interner Wechselwirkungen auf. Dazu gehört z.B. die dipolare Kopplung, die gerade bei der  $^{19}\text{F}$  NMR zu einer starken Linienverbreiterung führt. Allerdings besitzt diese, wie die anderen anisotropen Wechselwirkungen, eine Orientierungsabhängigkeit und kann über die „magic angle spinning“ (MAS) Technik quasi umgangen werden. Dieser magische Winkel, in der die Probe im externen Magnetfeld ( $B_0$ ) ausgerichtet wird, hat seinen Ursprung in der Orientierungsabhängigkeit der anisotropen Wechselwirkung, die ein sogenanntes 2. Legendre Polynom ( $3\cos^2\theta - 1$ ) enthält. Bei einem Winkel von  $\theta = 54,7^\circ$  wird der Wert dieses Polynoms null. In Kombination mit einer schnellen Probenrotation (mehrere kHz) werden die anisotropen Wechselwirkung dadurch ausgemittelt und im Idealfall verbleibt nur die isotrope chemische Verschiebung.

---

Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Rotationsfrequenz größer ist als die Frequenz der Wechselwirkung. Ist dies nicht der Fall, werden im Spektrum Rotationsseitenbanden sichtbar. Dieses ist vor allem bei Systemen mit Quadrupolwechselwirkung zu beobachten, wo  $C_Q$  Werte bis 30 MHz annehmen kann, was deutlich über der technisch möglichen Rotationsfrequenz der Probe liegt. Zur detaillierten Besprechung der theoretischen Grundlagen in der Festkörper NMR wird auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[162,163]</sup>

Für die Aufzeichnung der MAS NMR Spektren in dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Spektrometer verwendet. Die überwiegende Anzahl der  $^1\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{27}\text{Al}$  Spektren wurde mit einem „AVANCE 400“ der Firma Bruker aufgenommen. Davon ausgenommen sind die Spektren, die in Kapitel 0 gezeigt werden. Für diese Aufnahmen wurde ein „AVANCE III HD“ Spektrometer der Firma Bruker verwendet.

Beim „AVANCE 400“ beträgt das Feld 9,4 T was entsprechende Larmorfrequenzen ( $\nu_0$ ) von 400,1 MHz für  $^1\text{H}$ , 54,2 MHz für  $^{17}\text{O}$ , 376,4 MHz für  $^{19}\text{F}$  und 104,3 MHz für  $^{27}\text{Al}$  ergibt. Verwendet wurden Rotoren mit 2,5 mm und 4 mm Durchmesser und die Rotationsfrequenzen lagen bei 20 kHz (2,5 mm) und 12 kHz (4 mm).

Für die  $^{17}\text{O}$  Spektren ( $I = 5/2$ ) betrug die Pulslänge des  $90^\circ$ -Pulses 1,2  $\mu\text{s}$ , bei einer Spektralbreite von 200 MHz und einer Pulswiederholzeit von 10 s. Die chemischen Verschiebungen sind auf das  $^{17}\text{O}$  Signal von  $\text{H}_2\text{O}$  referenziert. Zusätzlich wurde ein  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  CP Programm verwendet, um Spezies in räumlicher Umgebung von  $^{17}\text{O}$  Kernen selektiv zu messen. Die Anregungsbedingungen wurden dabei nach einer Methode von Walter und Oldfield gewählt.<sup>[102]</sup> Die CP Bedingungen wurden vor jeder Messung angepasst und die Kontaktzeit betrug 1 ms.

Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren ( $I = 1/2$ ) wurden mit einer  $90^\circ$ -Pulslänge von 3,6  $\mu\text{s}$ , einer Spektralbreite von 400 kHz und einer Pulswiederholzeit von 5 s aufgezeichnet. Spektrale Änderungen bei längeren Pulswiederholzeiten wurden geprüft. Die chemische Verschiebung ist referenziert auf einen  $\text{CFCl}_3$ -Standard. Hintergrundsignale von  $^{19}\text{F}$  konnten durch die Anwendung von depth-Pulsfolgen nach

Cory und Ritchey komplett unterdrückt werden.<sup>[164]</sup> Für das rotorsynchronisierte Spin Echo Experiment wurden unterschiedliche dipolare Entwicklungszeiten verwendet.

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren ( $I = 5/2$ ) wurden mit einer  $90^\circ$ -Pulslänge von  $1\ \mu\text{s}$ , einer Spektralbreite von  $2000\ \text{kHz}$  und einer Pulswiederholzeit von  $5\ \text{s}$  aufgezeichnet. Die chemische Verschiebung ist referenziert auf das Signal von  $\text{Al}^{3+}$  in wässriger Lösung  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ . Für das  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum wurden die Anregungsbedingungen vor der Messung optimiert. Die Kontaktzeit betrug  $700\ \mu\text{s}$ .

Beim „AVANCE III HD“ beträgt das Feld  $14,1\ \text{T}$  und entspricht damit einer Larmorfrequenz ( $\nu_0$ ) von  $600,1\ \text{MHz}$  für  $^1\text{H}$  und  $156,4\ \text{MHz}$  für  $^{27}\text{Al}$ . Für die Messungen wurde ein  $4\ \text{mm}$   $\text{ZrO}_2$  Rotor verwendet, der bei  $12$  bis  $12,5\ \text{kHz}$  rotiert wurde. Die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren mit direkter Polarisation wurden mit einem selektiven Puls von  $17\ \mu\text{s}$  und einer Pulswiederholzeit von  $2\ \text{s}$  aufgenommen. Die Anregungsbedingungen für die  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  MAS CP Experimente wurden von Massiot *et al.* beschrieben.<sup>[50]</sup> Dabei wurde ein Spin-Lock Feld von  $15\ \text{kHz}$  verwendet und spinal 64 wurde für die Entkopplung von  $^1\text{H}$  verwendet.<sup>[165]</sup> Die Kontaktzeit wurde auf  $1\ \text{ms}$  gesetzt.

Die Simulation der NMR Spektren erfolgte mit der „dmfit 2015“ Software.<sup>[166]</sup> Die relativen Intensitäten der jeweiligen Spezies wurden unter Verwendung des „Czjzek-Modells“ für Quadrupolkerne in stark gestörten Festkörpern berechnet.<sup>[167]</sup> Rotationsseitenbanden wurden aufgrund der geringen Signalintensität nicht in die Simulationen einbezogen. Alle Intensitäten beziehen sich also ausschließlich auf die Simulation des Zentralsignals.

### 6.1.2. XRD

Die XRD (**X-Ray Diffraction**) oder Röntgendiffraktometrie ist ein Standardverfahren zur Phasenbestimmung von kristallinen Festkörpern. Zentrale Gleichung dieser Methode ist die Bragg Gleichung,

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

---

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $n$  eine ganze Zahl  $\geq 1$  ist,  $d$  den Netzebenenabstand und  $\theta$  den Beugungswinkel darstellt. Verfügt ein Festkörper über eine Fernordnung, so treten periodische Abstände zwischen den Netzebenen auf, die durch Reflexion im Diffraktogramm sichtbar werden. Dadurch lassen sich einer untersuchten Probe charakteristische Phasen zuordnen. Die Reflexbreiten selbst sind stark abhängig von der Größe der Kristallite. In polykristallinen Systemen, in denen sich Kristallite über mehrere Mikrometer ausdehnen können, sind die Reflexe im Allgemeinen scharf. In nanokristallinen Systemen hingegen kann es durch die kleinen Partikel zur starken Verbreiterung der Reflexe kommen, da an den Kristallitgrenzen starke strukturelle Störungen auftreten und die Netzebenenabstände nicht mehr regulär sind. Dieser Zusammenhang lässt sich über die Scherrer-Gleichung quantifizieren.

$$FWHM = \frac{K \lambda}{L \cos \theta}$$

Hierbei ist  $L$  die Ausdehnung des Kristallits und  $K$  ein Formfaktor (liegt zwischen 0,89-1,39). In röntgenamorphen Stoffen hingegen besteht entweder keine Fernordnung oder die Kristallite werden so klein, dass die periodische Ausdehnung nur noch wenige Elementarzellen betrifft.

Alle Diffraktogramme wurden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer „XRD 3003 TT“ der Firma Seifert unter Verwendung von Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen.

### **6.1.3. Thermoanalyse**

Die Thermoanalyse ist eine Standardmethode zur Untersuchung des thermischen Verhaltens einer Probe. Dabei besteht die Thermoanalyse häufig aus verschiedenen Methoden, die gleichzeitig ablaufen. Dabei wird eine Probe, meist in einem Platintiegel kontrolliert aufgeheizt. In der Thermogravimetrie verfolgt man die Masseänderung der Probe und kann so z.B. Zersetzungsprozesse beobachten. Häufig ist hier noch ein Massenspektrometer angeschlossen, das die Zusammensetzung der Gasatmosphäre untersuchen kann. Darüber lassen sich Zersetzungsprozesse in der Regel sehr umfassend beschreiben. In der differentiellen Thermoanalyse können



Prozesse beobachtet werden, die mit einer Änderung der Enthalpie des Systems einhergehen. Diese führen zu Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Träger und sind somit messbar. Auf diese Art lassen sich zum Beispiel Prozesse wie Kristallisation, Schmelzen oder Sublimation detektieren.

Die Thermoanalyse der Proben wurde mit einem „Thermoanalysator STA 409 C“ der Firma Netzsch durchgeführt. Für eine Messung wurden um die 50 mg Probe eingewogen und in einem Platintiegel erhitzt. Ein konstanter Gasstrom von 80 ml/ min und eine konstante Aufheizrate von 10 °C/ min wurden in Verbindung mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 422 der Firma Balzers verwendet.

#### **6.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie**

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können hochauflösende Aufnahmen von Festkörpern gemacht werden. Durch die Transmission ist es möglich Struktur und chemische Zusammensetzung der Probe zu untersuchen. Dabei wird ein Elektronenstrahl im Hochvakuum auf das zu untersuchende Objekt fokussiert. Die Elektronen werden mittels Hochspannung (je nach Gerät bis zu 400 kV) beschleunigt und treffen auf die Objektoberfläche. Ist das bestrahlte Objekt ausreichend dünn, können Elektronen transmittieren. Dabei kommt es zur Wechselwirkung mit dem Objektmaterial, Elektronen werden gestreut und über Objektivlinsen sichtbar gemacht. Nanomaterialien sind im Allgemeinen ausreichend dünn, um mit TEM untersucht werden zu können. Für die Untersuchung werden Nanopartikel in einem Dispersionsmedium dispergiert und auf einen geeigneten Träger getropft (Kupfernetz bedeckt mit amorphem Kohlenstoff). Nach dem Trocknen liegen die Nanopartikel im optimalen Fall auf dem Trägermaterial verteilt vor und können untersucht werden. Ein Vorteil der TEM ist, dass auch amorphe Materialien kontrastreich abgebildet werden können.

Für die TEM Aufnahmen wurde jeweils etwa 1 mg F-Al(OH)<sub>3</sub>-Pulver mit 2 ml Ethanol vermischt und für 10 min in einem Ultraschallbad desaggregiert. Anschließend wurden zwei Tropfen des Gemisches auf einen Kupferdrahtträger, der

---

mit amorphem Kohlenstoff überzogen ist, gegeben und getrocknet. Das verwendete TEM Gerät ist ein „CM200“ von der Firma Philips, das bei einer Betriebsspannung von 200 kV betrieben wurde.

#### **6.1.5. Adsorption und Desorption von Stickstoff**

Über die Stickstoffadsorption bzw. -desorption an der Oberfläche einer Probe lassen sich Aussagen über die Porengröße und -form treffen und zusätzlich die spezifische Oberfläche der Probe bestimmen. Hierfür wird molekularer Stickstoff bei Siedepunkttemperatur auf der Oberfläche der Probe adsorbiert. Über die Auftragung von adsorbierter Menge gegen den Partialdruck innerhalb des Probengefäßes lassen sich Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen aufzeichnen. Die Form dieser Isothermen erlaubt dann Rückschlüsse auf die Porenbeschaffenheit der Probe.<sup>[93]</sup> Das BET Modell wurde von Brunauer, Emmet und Teller bereits 1938 aufgestellt und erlaubt die Bestimmung einer spezifischen Oberfläche der Probe.<sup>[92]</sup>

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen und Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach dem BET Modell wurde auf einem „ASAP2020“ der Firma Micromeritics durchgeführt. Vor der Aufnahme der Isothermen wurden die Proben im Hochvakuum ( $\sim 10^{-6}$  mbar) für etwa 15 Stunden getrocknet.

#### **6.1.6. FTIR Spektroskopie nach Adsorption von Pyridin**

Die Adsorption von Pyridin und die anschließende Untersuchung durch die Fourier-transformierte Infrarot (FTIR) Spektroskopie ist eine Methode zur Charakterisierung von heterogenen Katalysatoroberflächen, die es erlaubt saure Lewis- oder saure Brønsted-Zentren zu identifizieren und ihre Stärke abzuschätzen. Unter gewissen Versuchsanordnungen ist es auch möglich die Anzahl der Zentren zu quantifizieren.<sup>[168]</sup> Für die Untersuchung wird das Probenmaterial in eine dünne Tablette gepresst und in einer Trägerzelle fixiert. Pyridin wird dann in die evakuierte Zelle eingeströmt und wechselwirkt mit den sauren Zentren der Oberfläche. In der FTIR Spektroskopie werden dann die Ringschwingungsbanden 8a-8b und 19a-19 b

beobachtet, die durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche eine leicht veränderte Schwingung haben. Darüber können saure Lewis- [L-Py] und Brønsted-Zentren [B-Py] detektiert werden. Es kann außerdem die Stärke der Zentren abgeschätzt werden. Allerdings besteht hierüber in manchen Literaturstellen Uneinigkeit über die Interpretation von „schwachen Brønsted-Zentren“, da Brønsted-Azidität per Definition die Ausbildung eines Pyridinium Ions erfordert.<sup>[7,65,94]</sup> Deshalb sollte in diesem Zusammenhang besser von der Wechselwirkung des „lone pairs“ des Pyridinstickstoffs mit schwach aziden OH-Gruppen der Oberfläche gesprochen werden [OH-Py]. In Abbildung 6-1 sind die Verschiebungsbereiche der beiden beobachteten Schwingungsbanden für die jeweiligen Adsorptionsspezies sichtbar. Dabei wird sichtbar, dass sich die Lagen der Schwingungsbanden in vielen Fällen überlagern und somit eine eindeutige Zuordnung schwierig sein kann. Ausnahme sind die Schwingungsbanden für [B-Py] Spezies, die im Bereich von  $1550\text{ cm}^{-1}$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  eindeutig zuzuordnende Banden besitzen.

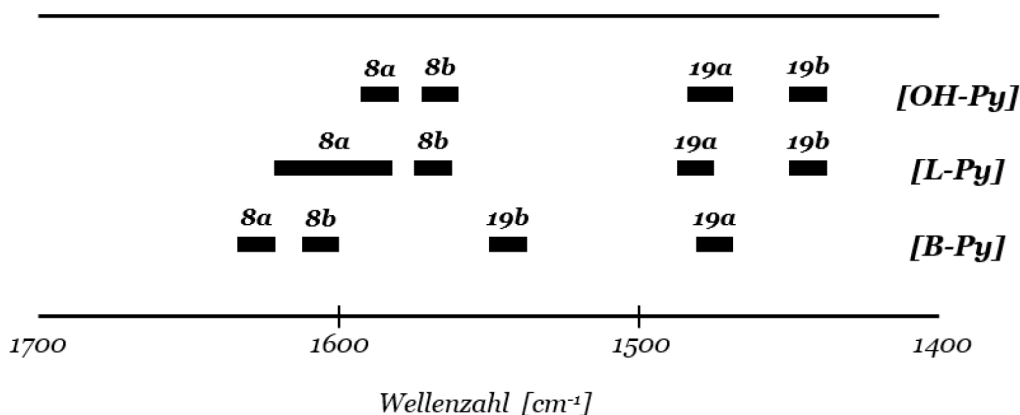


Abbildung 6-1: Adsorptionsbereich der Schwingungsbanden und die Zuordnung entsprechender Spezies nach Morterra und Magnacca.<sup>[65]</sup>

Für die Experimente wurden etwa 25 mg der Probe eingewogen und mit 50 mg KBr vermischt und anschließend für fünf Minuten bei  $5\text{ t/cm}^2$  in selbsttragende Pellets gepresst. Um einen Kontakt zur Luft auszuschließen, wurde die Prozedur teilweise in der Glovebox durchgeführt. Der Pressling wurde dann in der Glovebox in einer Quarzzelle mit KBr Fenstern platziert. Die befüllte Zelle wurde an eine spezielle

---

Adsorptionsapparatur angeschlossen und vor Adsorption und Messung wurde die Probe bei 300 °C bei  $10^{-4}$  bar für zwei Stunden ausgeheizt. In die abgekühlte Quarzzelle wurde im Anschluss Pyridin bis zur Sättigung verdampft. Nach Sättigung der Oberfläche der Probe wurde die Quarzzelle ein weiteres Mal für 30 Minuten unter Vakuum gesetzt, um nichtadsorbierendes Pyridin zu entfernen. Der gesamte Vorgang wurde unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die FTIR Spektren wurden mit einem „Nicolet iS10 FTIR“ Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific aufgenommen. Die gezeigten Spektren sind Differenzspektren, es wurde also das FTIR Spektrum vor der Adsorption vom Spektrum mit Pyridin abgezogen.

#### **6.1.7. Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak**

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ -TPD) ist eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung von Säurezentren auf der Oberfläche eines Katalysators. Dazu wird die Oberfläche des Feststoffs mit  $\text{NH}_3$  beladen, das dann mit den verschiedenen sauren Zentren in Wechselwirkung tritt. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur kommt es dann zur Desorption des  $\text{NH}_3$ . Die relative Menge des desorbierten Gases kann über IR Spektroskopie detektiert werden und man erhält ein charakteristisches TPD Profil in Abhängigkeit von der Temperatur. Darüber lässt sich eine grundlegende Einschätzung der Stärke der vorhandenen Säurezentren auf der Oberfläche des Katalysators vornehmen. Eine Quantifizierung der Säurezentren ist grundsätzlich auch möglich und kann beispielsweise durch das Einleiten des desorbierten Ammoniaks in eine saure Lösung und anschließende Rücktitration erreicht werden. Problematisch an der Methode ist aber, dass die Adsorption von  $\text{NH}_3$  nicht ausschließlich durch die Säurestärke bestimmt wird und z.B. von den experimentellen Bedingungen oder dem Stoff selbst beeinflusst werden kann.<sup>[169]</sup> Auch lässt sich über diese Methode keine Unterscheidung zwischen Lewis- und Brønsted-Zentren vornehmen, da beide gleichermaßen mit  $\text{NH}_3$  wechselwirken können.

Die  $\text{NH}_3$ -TPD wurde in einem Quarz-Strömungsreaktor durchgeführt. Dabei wurde die Probe für zwei Stunden bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  unter konstantem Argonstrom ausgeheizt und im Anschluss wurde  $\text{NH}_3$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  adsorbiert. Vor der Messung wurde nochmal mit Argon gespült und dann zwischen  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$  desorbiert. Die Desorption wurde mittels FTIR Spektrometrie mit einem „FTIR System 2000“ der Firma Perkin Elmer verfolgt. Aufgenommen wurde das Profil anhand der Schwingungsbande bei  $930\text{ cm}^{-1}$  mit drei Scans pro Minute.

#### **6.1.8. Elementaranalyse**

Die C, H, N Elementaranalyse der Proben wurde mit einem „Euro EA Analysator“ der Firma HEKAtech durchgeführt. Für die Fluoridgehalte der Proben wurden das Fluorid durch einen Soda-Pottasche Aufschluss gelöst und anschließend mit einer fluoridsensitiven Elektrode gemessen. Aluminium wurde durch einen Mikrowellenaufschluss mit  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$  gelöst und anschließend mittels ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) auf einem „IRIS Intrepid Duo“ Gerät der Firma Thermo Fisher Scientific bestimmt. Die experimentelle Molmasse der Proben wurde bestimmt, indem der Rückstand im Becher, nach dem Trocknen an Luft, eingewogen wurde. Die Masse wurde dann auf die Menge des eingesetzten Präkursors bezogen. Dafür wurde vollständiger Umsatz der Edukte angenommen.

### **6.2. Synthesen**

#### **6.2.1. Synthese von $\text{F-Al(OH)}_3$**

Die Synthese des  $\text{F-Al(OH)}_3$  wurde unter Standardbedingungen in verschließbaren Polypropylenbechern durchgeführt. Alle für die Synthese eingesetzten Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung direkt verwendet. Für einen Batch  $\text{F-Al(OH)}_3$  (angenommene Strukturformel:  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) wurden mittels einer Spritze  $2,463\text{ g}$  ( $20\text{ mmol}$ ) Aluminium-*sec*-butoxid (ASB) im Becher vorgelegt und anschließend mit  $50\text{ ml}$  Isopropanol versetzt und unter Rühren vermischt. Entsprechend der

---

gewünschten Stöchiometrie ( $x = 0,1$  entspricht 2 mmol;  $x = 0,25$  entspricht 5 mmol; etc.) wurde im Anschluss isopropanolische HF-Lösung dazugegeben. Dabei wurden im Laufe der Arbeit verschieden konzentrierte Lösungen verwendet (zwischen 2,21 M und 5,05 M). Als Beispiel wurden bei  $x = 0,25$  (5 mmol) und 2,21 M Lösung genau 2,26 ml HF dazugegeben. Nach kurzer Reaktionszeit wurden dann langsam 10 Äquivalente deionisiertes  $H_2O$  (entspricht hier 3,6 ml bzw. 200 mmol) zu der Lösung gegeben. Dabei kommt es zur sofortigen Gelierung des Reaktionsgemisches. Anschließend wurde das Gel für eine Stunde kräftig gerührt und dann im Verlauf von 72 Stunden langsam ausgetrocknet. Nach dieser Zeit erhält man einen weißen Feststoff, der vor der weiteren Verwendung im Mörser vermahlen wurde.

Bei einigen Versuchen in dieser Arbeit wurde  $F-Al(OH)_3$  über Alterung des Gels im Autoklav hergestellt. Das Gel wird dabei im Prinzip analog nach der oben beschriebenen Methode hergestellt. Als Unterschied wurde hier die Wassermenge bei der Hydrolyse variiert: Eingesetzt wurden zwischen 10 und 150 äq.  $H_2O$  (also 0,2 bis 3 mol  $H_2O$ ). Nach der Hydrolyse wurden jeweils etwa 50 ml des Gels in den Autoklav überführt. Der verschlossene Autoklav wurde dann, je nach Versuch zwischen 70 und 120 °C für 24 Stunden in einen Trockenschrank gestellt. Nach diesem Zeitraum wurde der Autoklav aus dem Trockenschrank entfernt und nach dem Abkühlen geöffnet. Im Anschluss wurde das Gel bzw. Reaktionsgemisch ebenfalls für 72 Stunden getrocknet und dann gemörsert.

Für die Experimente zum thermischen Verhalten der Proben, wurde das gemörserte Pulver in ein Glasschiffchen gegeben und für 15 Stunden bei Temperaturen zwischen 80 °C und 300 °C in einen Trockenschrank gestellt. Die thermisch behandelten Proben wurden zur Lagerung in eine Glovebox überführt, um zu verhindern, dass es zu einer Rehydratisierung der Proben kommt.

### **6.2.2. Herstellung von $F-Al_2O_3$**

Das in dieser Arbeit beschriebene  $F-Al_2O_3$  wurde über die Kalzinierung des zuvor synthetisierten  $F-Al(OH)_3$  hergestellt. Für einen Batch wurden etwa 2 g des F-

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pulvers verwendet. Die Kalzinierung wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt, um den Einfluss der Atmosphäre auf die Phasenentwicklung zu prüfen. In der Luft wurde das Pulver in einem Keramikschißchen (Korund) für 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C kalziniert. Es wurde jeweils eine Heizrate von 5 °C/ min gewählt. Für die Kalzinierung im Vakuum musste ein anderer Versuchsaufbau gewählt werden. Hier wurde das Pulver erst in ein Schlenkrohr aus Quarzglas gefüllt. Um das Pulver den entsprechenden Temperaturen auszusetzen, wurde ein Ofen benutzt, in dessen Oberseite ein Loch mit dem Durchmesser herkömmlicher Schlenkrohre (etwa 7 cm) gebohrt wurde. So kann das untere Ende in der Ofenmitte platziert werden, während der Anschluss zur Vakuumpumpe außerhalb der Ofens verbleibt. Kalziniert wurde unter dynamischen Vakuum, also mit konstantem Anschluss an die Vakuumpumpe. Kalziniert wurde wiederum für 12 Stunden zwischen 300 °C und 700 °C mit einer Heizrate von 5 °C/ min. Die im Vakuum kalzinierten Proben wurden anschließend, ohne vorherigen Luftkontakt, zur Lagerung in die Glovebox überführt.

## **6.3. Katalytische Testreaktionen**

### **6.3.1. Hydrophenylierung von Ethylen**

Die Reaktion wurde unter Ausschluss von Luft unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Für jede Reaktion wurde ein Young NMR Röhrchen mit 25 mg des F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,6 ml getrocknetem, deuteriertem Benzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) befüllt. Anschließend wurde Ethylen bis zu einem Druck von 1,2 bar eingeleitet. Die Umsetzung der Edukte und das Entstehen des Produkts wurden mittels  $^1\text{H}$  NMR überprüft.<sup>[153]</sup>

### **6.3.2. Zyklisierung von Citronellal**

Die verwendeten Chemikalien wurden unter inerten Bedingungen gehandhabt. Alle Flüssigkeiten wurden vor der Benutzung über einem Molsieb getrocknet. Für die Reaktion wurden in der Glovebox 25 mg des F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  in ein Zentrifugenröhrchen gegeben. Im Argongegenstrom wurde dann die zuvor zubereitete Reaktionsmischung,

---

bestehend aus 2 ml Toluol, 0,2 ml Citronellal und 0,15 Undecan, zugegeben. Die Reaktion wurde in einem „Thermomixer comfort“ der Firma Eppendorf bei 80 °C und 600 rpm für sechs Stunden durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung vom Katalysator mithilfe eines Spritzenfilters getrennt und zur Vermeidung von weiterem Umsatz bei -20 °C gelagert. Die Reaktionsmischung wurde mittels Gaschromatographie auf einem „GC-2010“ der Firma Shimadzu untersucht. Der Umsatz von Citronellal wurde mithilfe des internen Standards Undecan berechnet. Für weitere Details, wie z.B. die Zuordnung der verschiedenen Signale, wird auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[74,76,170]</sup>

## 6.4. Verwendete Chemikalien

### *Gase*

Argon	Air Liquide, > 99 %
Ethylen	Air Liquide
Fluorwasserstoff	Solvay Fluor
Stickstoff	Air Liquide, > 99 %
Ammoniak	Messer, > 99 %

### *Flüssige Stoffe*

Aluminium- <i>sec</i> -butoxid	Sigma-Aldrich, > 97 %
Ameisensäure	Sigma-Aldrich > 96 %
D <sub>6</sub> -Benzol	Cambridge Isotope Lab., > 99,5 %
Citronellal	Acros, 93 %
Isopropanol	Roth, > 99,5 %
Undecan	Sigma-Aldrich, 99 %
Pyridin	Fluka, 99,8 %



Tetrahydrofuran	ABCR, 99 %
-----------------	------------

$^{17}\text{O}$ -Wasser, 20 % $^{17}\text{O}$	Cortecnet
---	-----------

*Feste Stoffe*

$\gamma$ -Aluminiumoxid	Sigma-Aldrich, > 99 %
-------------------------	-----------------------

Aluminium- <i>iso</i> -propoxid	Sigma-Aldrich, > 98 %
---------------------------------	-----------------------

Kaliumbromid	Sigma-Aldrich, > 99 %
--------------	-----------------------

---

## 7. Literatur

- [1] W. Ostwald, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1894**, *15*, 706.
- [2] F. Haber, R. Le Rossignol, *Production of Ammonia*, **1910**, US971501.
- [3] W. Crookes, *Science* **1898**, *8*, 561–75.
- [4] R. Schlögl, *Angew. Chemie* **2003**, *115*, 2050–2055.
- [5] T. Krah, E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 773–796.
- [6] M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun, E. Kemnitz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 5328–5332.
- [7] R. Feng, S. Liu, P. Bai, K. Qiao, Y. Wang, H. A. Al-Megren, M. J. Rood, Z. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6226–6234.
- [8] H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8985–8996.
- [9] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2008**.
- [10] H.-J. Freund, H. Kühlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Baumer, H. Hamann, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 201–209.
- [11] T. Krah, A. Vimont, G. Eltanany, M. Daturi, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18317–18325.
- [12] U. Gross, S. Rüdiger, E. Kemnitz, K. W. Brzezinka, S. Mukhopadhyay, C. Bailey, A. Wander, N. Harrison, in *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 5813–5819.
- [13] A. Makarowicz, C. L. Bailey, N. Weiher, E. Kemnitz, S. L. M. Schroeder, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5664–5673.
- [14] G. Busca, *Catal. Today* **2014**, *226*, 2–13.
- [15] J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science*, Elsevier, **1990**.
- [16] H. K. Schmidt, Das Sol-Gel-Verfahren, *Chemie in unserer Zeit*. **2001**, *35*,

- 176–184.
- [17] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170*, 2–27.
- [18] R. Willstätter, H. Kraut, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1923**, *56*, 149–162.
- [19] K. Wefers, C. Misra, *Alcoa Tech. Pap. No. 19* **1987**.
- [20] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1856–1860.
- [21] B. E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1973**, *23*, 803–809.
- [22] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 1203–1208.
- [23] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 4251–4254.
- [24] E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 786–806.
- [25] S. Rüdiger, E. Kemnitz, *Dalton Trans.* **2008**, 9226, 1117–1127.
- [26] S. Rüdiger, G. Eltanany, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *41*, 299–311.
- [27] R. König, G. Scholz, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6426–6438.
- [28] T. Isobe, T. Watanabe, J. B. d’Espinoise de Lacaille, A. P. Legrand, D. Massiot, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 320–4.
- [29] D. J. Coster, J. J. Fripiat, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1204–1210.
- [30] D. J. Coster, J. J. Fripiat, M. Muscas, A. Auroux, *Langmuir* **1995**, *11*, 2615–2620.
- [31] J. J. Fitzgerald, G. Piedra, S. F. Dec, M. Seger, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7832–7842.
- [32] M. Nguéfac, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4279.

- 
- [33] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán-Castillo, B. Mar-Mar, F. Hernández-Beltrán, J. Navarrete, *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 319–326.
- [34] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 32–40.
- [35] P. Alphonse, M. Courty, *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 75–89.
- [36] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 299–303.
- [37] R. A. Van Nordstrand, W. P. Hettinger, C. D. Keith, *Nature* **1956**, *177*, 713–714.
- [38] Y. Chao, J. Baker, A. P. Sabina, A. C. Roberts, *Can. Mineral.* **1985**, *23*, 21–28.
- [39] R. Demichelis, M. Catti, R. Dovesi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6785–6791.
- [40] G. R. Clark, K. A. Rodgers, G. S. Henderson, *Zeitschrift für Krist.* **1998**, *213*, 96–100.
- [41] S. S. J. Smith, S. Amin, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, B. J. Campbell, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4411–4423.
- [42] S. K. Lee, C. W. Ahn, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4200.
- [43] V. Sarou-Kanian, A. N. Gleizes, P. Florian, D. Samélor, D. Massiot, C. Vahlas, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21965–21971.
- [44] C. Arhammar, A. Pietzsch, N. Bock, E. Holmström, C. M. Araujo, J. Gråsjö, S. Zhao, S. Green, T. Peery, F. Hennies, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2011**, *108*, 6355–6360.
- [45] S. K. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi, J. Moon, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13890–13894.
- [46] S. K. Lee, S. B. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi, C. W. Ahn, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 4–7.

- 
- [47] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4707–4719.
- [48] A. Düvel, E. Romanova, M. Sharifi, D. Freude, M. Wark, P. Heitjans, M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22770–22780.
- [49] T. C. Alex, R. Kumar, S. K. Roy, S. P. Mehrotra, *Powder Technol.* **2014**, *264*, 105–113.
- [50] R. Wischert, P. Florian, C. Copéret, D. Massiot, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15292–15299.
- [51] R. Lizárraga, E. Holmström, S. C. Parker, C. Arrouvel, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 1–9.
- [52] M. Trueba, S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403.
- [53] C. Pecharromán, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. González-Carreño, J. Sanz, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6160–6170.
- [54] H. J. Kim, H. C. Lee, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1579–1583.
- [55] K. Sohlberg, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 26–29.
- [56] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- [57] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 3202–3205.
- [58] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.* **1978**, *17*, 31–70.
- [59] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- [60] A. Comas Vives, M. Schwarzwälder, C. Copéret, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7156–7163.
- [61] D. J. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6201–

- 
- 6211.
- [62] J. H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C.-W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science* **2009**, 325, 1670–1673.
- [63] D. Lee, H. Takahashi, A. S. L. Thankamony, J.-P. Dacquin, M. Bardet, O. Lafon, G. De Paëpe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18491–4.
- [64] M. Taoufik, K. C. Szeto, N. Merle, I. Del Rosal, L. Maron, J. Trébosc, G. Tricot, R. M. Gauvin, L. Delevoye, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 4038–4046.
- [65] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* **1996**, 27, 497–532.
- [66] D. Lee, N. T. Duong, O. Lafon, G. De Paëpe, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25065–25076.
- [67] A. Lund, M.-F. Hsieh, T.-A. Siaw, S.-I. Han, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 25449–54.
- [68] V. Vitzthum, P. Miéville, D. Carnevale, M. a Caporini, D. Gajan, C. Copéret, M. Lelli, A. Zagdoun, A. J. Rossini, A. Lesage, et al., *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, 48, 1988–90.
- [69] A. Sievert, C. Krespan, F. Weigert, DuPont Co., *Process for Chlorofluoropropanes*, **1992**, US5157171A.
- [70] T. Krah, R. Stösser, E. Kemnitz, G. Scholz, M. Feist, G. Silly, J. Y. Buzaré, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6474–6483.
- [71] C. Stosiek, Dissertation, Struktur Und Eigenschaften von Nanoskopischen Metall(hydroxid)fluorid-Aluminiumoxid-Kompositen, Humboldt-Universität zu Berlin, **2010**.
- [72] C. Stosiek, G. Scholz, G. Eltanany, R. Bertram, E. Kemnitz, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5687–5697.
- [73] C. Stosiek, G. Scholz, S. L. M. Schroeder, E. Kemnitz, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2347–2356.

- 
- [74] F. Hemmann, Dissertation, Quantifizierung Saurer Lewis- Und Brønsted-Zentren Auf Festkörperoberflächen, Humboldt-Universität zu Berlin, **2015**.
- [75] F. Hemmann, G. Scholz, K. Scheurell, E. Kemnitz, C. Jaeger, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10580–10585.
- [76] K. Teinz, Dissertation, Edelmetallbeladene Aluminiumhydroxidfluoride Als Neue Heterogene Katalysatoren, Humboldt-Universität zu Berlin, **2012**.
- [77] J. M. Saniger, N. A. Sánchez, J. O. Flores, *J. Fluor. Chem.* **1998**, *88*, 117–125.
- [78] E. Kemnitz, A. Hess, *J. für Prakt. Chemie/Chemiker-Zeitung* **1992**, *334*, 591–595.
- [79] T. Skapin, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1215–1222.
- [80] R. I. Hegde, M. A. Barteau, *J. Catal.* **1989**, *120*, 387–400.
- [81] P. Chupas, D. Corbin, V. Rao, J. Hanson, C. Grey, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8327–8336.
- [82] L. Kolditz, V. Nitzsche, G. Heller, R. Stösser, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *476*, 23–32.
- [83] E. Kemnitz, D.-H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97–153.
- [84] A. Hess, E. Kemnitz, *J. Catal.* **1994**, *149*, 449–457.
- [85] L. Kolditz, U. Calov, G. Kauschka, W. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *434*, 55–62.
- [86] L. Kolditz, G. Kauschka, W. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *434*, 41–54.
- [87] W. Zhang, M. Sun, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11805–11809.
- [88] L. . M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, B. Taârit, M. Vrinat, Y. Ben Taârit, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *189*, 53–61.
- [89] L. . Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, Y. B. Taarit, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *169*, 15–27.

- 
- [90] R. A. Robinson, D. A. Peak, *J. Phys. Chem.* **1934**, 39, 1125–1134.
- [91] R. Lichtenberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9287.
- [92] P. H. Emmett, S. Brunauer, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [93] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* **1998**, 41, 207–219.
- [94] K. Teinz, Dissertation, Edelmetallbeladene Aluminiumhydroxidfluoride Als Neue Heterogene Katalysatoren, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, **2012**.
- [95] R. König, G. Scholz, A. Pawlik, C. Jäger, B. van Rossum, H. Oschkinat, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15708–15720.
- [96] A. L. Blumenfeld, D. J. Coster, J. J. Fripiat, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 491–498.
- [97] J. H. Kwak, J. Z. Hu, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.* **2007**, 251, 189–194.
- [98] R. König, G. Scholz, R. Bertram, E. Kemnitz, *J. Fluor. Chem.* **2008**, 129, 598–606.
- [99] T. H. Walter, E. Oldfield, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6744–6751.
- [100] S. K. Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108, 6847–6852.
- [101] J. P. Nordin, D. J. Sullivan, B. L. Phillips, W. H. Casey, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4760–4763.
- [102] T. H. Walter, G. L. Turner, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **1988**, 76, 106–120.
- [103] G. Scholz, S. Brehme, R. König, D. Heidemann, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10535–10543.
- [104] R. L. Frost, J. T. Klopogge, S. C. Russell, J. Szetu, *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 572–582.
- [105] D.-H. Menz, C. Mensing, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg.*



- Chem.* **1992**, *611*, 107–113.
- [106] J. Cowley, T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *812*, 105–109.
- [107] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, G. Scholz, D. Heidemann, S. I. Troyanov, I. V. Morosov, M.-H. Lemée-Cailleau, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1443–1452.
- [108] G. Scholz, R. König, J. Petersen, B. Angelow, I. Dörfel, E. Kemnitz, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5406–5413.
- [109] R. König, G. Scholz, E. Kemnitz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56*, 145–156.
- [110] R. König, G. Scholz, A. Pawlik, C. Jäger, B. van Rossum, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15576–15585.
- [111] B. Huang, C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 37–47.
- [112] B. Huang, C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *177*, 37–46.
- [113] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.- Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292–304.
- [114] B. Huang, C. H. Bartholomew, S. J. Smith, B. F. Woodfield, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 70–78.
- [115] G. Zu, J. Shen, L. Zou, W. Wang, Y. Lian, Z. Zhang, A. Du, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4757–4764.
- [116] B. Huang, J. Schliesser, R. Olsen, S. Smith, B. Woodfield, *Curr. Inorg. Chem.* **2014**, *4*, 40–53.
- [117] R. König, Dissertation, Lokale Strukturen Nanoskopischer Aluminiumalkoxidfluoride Und Chemisch Verwandter Kristalliner Verbindungen, Humboldt-Universität zu Berlin, **2009**.
- [118] A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *76*, 67–76.
- [119] A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5981–5992.
- [120] R. Jerome, R. M. Waymouth, N. Ropson, P. Dubois, P. Teyssie,

- 
- Macromolecules* **1993**, *26*, 6378–6385.
- [121] H. M. Rietveld, *Zeitschrift für Krist.* **2010**, *225*, 545–547.
- [122] H. A. Dabbagh, K. Taban, M. Zamani, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *326*, 55–68.
- [123] S. J. Wilson, **1979**, *1*, 247–255.
- [124] K. Kamiya, J. Yotani, R. Senba, J. Matsuoka, H. Nasu, *J. Ceram. Soc. Japan* **1996**, *104*, 685–687.
- [125] R. König, G. Scholz, K. Scheurell, D. Heidemann, I. Buchem, W. E. S. Unger, E. Kemnitz, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 91–97.
- [126] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A Hunter, J. V Hanna, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 220–236.
- [127] J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 603–613.
- [128] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* **1997**, *277*, 788–791.
- [129] R. H. R. Castro, S. V Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvea, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1867–1872.
- [130] A. H. Tavakoli, P. S. Maram, S. J. Widgeon, J. Rufner, K. Van Benthem, S. Ushakov, S. Sen, A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17123–17130.
- [131] C. Stosiek, S. Brehme, G. Scholz, E. Kemnitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 2713–2720.
- [132] S. S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D. I. Kondarides, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 136–148.
- [133] P. J. Chupas, C. P. Grey, *J. Catal.* **2004**, *224*, 69–79.
- [134] J. H. Kwak, J. Lee, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Catal. Today* **2016**, *265*, 240–244.

- 
- [135] C. Morterra, A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Garrone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1979**, 75, 271.
- [136] C. Morterra, S. Coluccia, E. Garrone, G. Ghiotti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1979**, 75, 289.
- [137] G. Busca, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5366–5410.
- [138] D. T. Lundie, A. R. McInroy, R. Marshall, J. M. Winfield, P. Jones, C. C. Dudman, S. F. Parker, C. Mitchell, D. Lennon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11592–11601.
- [139] X. Liu, R. E. Truitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9856–9860.
- [140] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, et al., *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2483.
- [141] J. Wirth, J. Schacht, P. Saalfrank, B. Paulus, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 9713–9718.
- [142] J. H. Budau, B. Paulus, K. G. Steenbergen, *Chem. Phys.* **2017**, 491, 112–117.
- [143] T. Skapin, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1215–1222.
- [144] P. J. Chupas, M. F. Ciruolo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1694–1702.
- [145] R. Feng, P. Bai, S. Liu, P. Zhang, X. Liu, Z. Yan, Z. Zhang, X. Gao, *Appl. Petrochemical Res.* **2014**, 4, 367–372.
- [146] O. Boese, W. E. S. Unger, E. Kemnitz, S. L. M. Schroeder, E. Kemnitz, J. L. Fourquet, T. Vogt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2824–2832.
- [147] L. . Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y. Ben Taârit, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 189, 53–61.
- [148] Z. X. Cheng, V. Poncet, *J. Catal.* **1994**, 148, 607–616.
- [149] G. Chuah, S. Liu, S. Jaenicke, L. Harrison, *J. Catal.* **2001**, 200, 352–359.

- 
- [150] S. M. Coman, P. Patil, S. Wuttke, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2009**, 460–462.
- [151] M. Vandichel, F. Vermoortele, S. Cottenie, D. E. De Vos, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *J. Catal.* **2013**, *305*, 118–129.
- [152] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **2007**, *247*, 155–165.
- [153] B. Calvo, J. Wuttke, T. Braun, E. Kemnitz, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1945–1950.
- [154] M. Fuentes, J. Magraner, C. De Las Pozas, R. Roque-Malherbe, J. P. Pariente, A. Corma, *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 367–374.
- [155] P. Mäki-Arvela, N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* **2004**, *225*, 155–169.
- [156] A. A. Tsyganenko, P. P. Mardilovich, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4843.
- [157] J. H. Kwak, J. Hu, A. Lukaski, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9486–9492.
- [158] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- [159] G. Busca, *Catal. Today* **1998**, *41*, 191–206.
- [160] K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7493–7499.
- [161] E. C. Decanio, J. C. Edwards, J. W. Bruno, *J. Catal.* **1994**, *148*, 76–83.
- [162] M. J. Duer, in *Solid-State NMR Spectrosc. Princ. Appl.*, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, **2002**, pp. 3–72.
- [163] D. Freude, *Encycl. Anal. Chem.* **2000**, 12188–12224.
- [164] D. G. Cory, W. M. Ritchey, *J. Magn. Reson.* **1988**, *80*, 128–132.
- [165] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 97–101.

- [166] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- [167] J. B. d’Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 244–251.
- [168] F. Hemmann, I. Agirrezabal-Telleria, C. Jaeger, E. Kemnitz, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 89659–89668.
- [169] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615–635.
- [170] F. Hemmann, C. Jaeger, E. Kemnitz, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56900–56909.

## **Danksagung**

Großer Dank an alle Unterstützer dieser Arbeit! Natürlich geht besonderer Dank an Frau Scholz und Herrn Kemnitz für eine tolle Betreuung und großartige Unterstützung, von der ich während meiner Zeit am Institut sehr profitiert habe. Dann möchte ich natürlich auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises sehr danken, die mir stets mit großer Hilfsbereitschaft zur Seite standen. Hier vor allem nochmal Danke an Kerstin, Sigrid und Beatriz, die mir alle viel geholfen haben und alle Anteil an dieser Arbeit haben. Zuletzt noch Jakob, der seine Bachelorarbeit bei mir gemacht hat und eine herausragende Leistung erbracht hat und Valentina, die mich fast drei Jahre als Labornachbarn ausgehalten hat und in den allermeisten Fällen trotzdem immer ein Lächeln auf den Lippen hatte.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014, angegebenen Hilfsmittel, angefertigt habe.

Berlin, den